

NRK

PCT/EP 00/02000

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



EPO - Munich  
58

09. Mai 2000

## PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

EP 00/2069

### Bescheinigung

REC'D 26 MAY 2000

WIPO

PCT

Die Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung e.V. in  
München/Deutschland hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Verfahren zur Behandlung und Verarbeitung alkaloid-,  
öl- und proteinhaltiger Lupinensamen"

als Zusatz zur Patentanmeldung 198 13 207.7

am 17. März 1999 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprüng-  
lichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig die Symbole  
A 23 J, C 11 B und A 23 L der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 26. April 2000

Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

Aktenzeichen: 199 12 037.4

Dzierzon



# Rösler Patentanwaltskanzlei

urpatent®

Rösler Patentanwaltskanzlei, Wilhelm-Mavr Str. 11, 80689 München

Deutsches Patent- und Markenamt

Zweibrückenstr. 12

D-80297 München

Uwe Th. Rösler, Dipl.-Phys.

Patentanwalt,  
European Patent Attorney,  
European Trademark AttorneyTelefon: +49/(0)89/546700-0, -20  
Telefax: +49/(0)89/546700-21, -24  
email: ur@urpatent.com17.03.1999, R&BI  
Unser Zeichen: F89R82Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung e.V.  
Leonrodstr. 54, 80636 München

---

Verfahren zur Behandlung und Verarbeitung alkaloid-, öl- und proteinhaltiger  
Lupinensamen

---

## BESCHREIBUNG

### Technisches Gebiet

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Behandlung und Verarbeitung alkaloid-, öl- und proteinhaltiger Lupinensamen zur Gewinnung von Produkten aus den Lupinensamen mittels gezielter Fraktionierung.

3

### Stand der Technik

Proteine gelten als Rohstoffe für die Lebensmittel- und Futtermittelindustrie und finden vielfache Verwendung in der technischen Chemie, beispielsweise zur Herstellung von Klebstoffen, Emulsionen für photographische Schichten sowie Kosmetika, um nur einige zu nennen.

Da Proteine ein wesentlicher Bestandteil von Tieren und Pflanzen sind, stellen sie erneuerbare, native Rohstoffe dar, die im industriellen Maßstab beispielsweise aus Milch, Soja und Weizen gewonnen werden können. Von besonderer Bedeutung für die Proteingewinnung sind Lupinensamen, die in ihrer Zusammensetzung hinsichtlich Proteingehalt, Rohfaseranteil sowie Ölgehalt Sojabohnen ähneln. Der Lupinenanbau und die Verarbeitung von Lupinensamen zu gewünschten Proteinprodukten ist deshalb von besonderem Interesse, da Lupinen auch in Regionen angebaut werden können, die für Sojabohnen ungeeignet sind, wie beispielsweise in Westeuropa oder Australien.

Eine direkte Nutzung von Lupinenprodukten, insbesondere für Ernährungszwecke, ist aufgrund pflanzeigener Bitterstoffe, den sogenannten Alkaloiden, eingeschränkt, bei den anbautechnisch vorteilhaften sogenannten Bitterlupinen sogar vollkommen ausgeschlossen. Bei der Verarbeitung von Lupinensamen ist es daher erforderlich, die Alkaloide zu entfernen, um Produkte für die Nutzung als Lebensmittel zu erhalten. Gleichzeitig können die extrahierten Alkaloide als Wirkstoffe gezielt in Landwirtschaft und Pharmazie eingesetzt werden, wodurch die vollständige Verwertung von Lupinen bzw. Bitterlupinen auch aus ökonomischer Sicht äußerst interessant ist.

So geht bereits aus der im Jahre 1931 veröffentlichten deutschen Patentschrift DE 537 265 ein Verfahren zur nutzbaren Verwertung von Lupinen unter Entbitterung durch stufenweise Extraktion mit wässrigen Lösungen hervor. Die Entbitterung wird mittels stufenweiser Extraktion im feuchten Zustand geschnitzelter Lupinen unter Säurezusatz mit anschließender Lösung der sich im Säurebad bildenden Salze durchgeführt.

Weiterhin geht aus der WO 83/00419 ein Verfahren und eine Vorrichtung zum Entzug der Bitterstoffe aus Bitterlupinensamen hervor, nachdem die Lupinen in feinstgemahlener Form mit unterschiedlich stark konzentrierten Lupinenextraktlösungen nach dem Gegenstromprinzip kalt ausgewaschen werden, wobei als Lösungsmittel Wasser verwendet wird.

Ein weiterentwickeltes Verfahren zur Entbitterung von Lupinensamen ist der WO 97/12524 zu entnehmen, das nach der Zerkleinerung der Lupinensamen auf griesartige Körner mit Durchmessern zwischen 200 und 600 µm zunächst eine thermische Wärmeeinwirkung auf die Pflanzensamen vorsieht, wodurch eine gezielte Inaktivierung von in den Pflanzensamen vorhandenen Enzymen erreicht wird. Die Wärmeeinwirkung erfolgt direkt mittels Blanchiertechnik, d.h. direktem Einbringen heißen Wasserdampfes in den zerkleinerten Samen. Nach dem Blanchiervorgang werden die Pflanzensamen einem aus zwei Schritten bestehenden Entbitterungsprozeß unterzogen, dessen erster Extraktionsschritt zur Abtrennung der Alkaloide sowie weiterer antinutritiver Stoffe führt. Hierzu werden die Pflanzensamen mit frischem Trinkwasser als Lösungsmittel in einem sauren Milieu im Rahmen einer Gegenstromextraktion vermischt. Der Mischvorgang kann vorzugsweise mehrstufig erfolgen, bis ein an antinutritiven Stoffen angereichertes Extrakt und ein extrahierbares Raffinat, das reich an Proteinen und Ballaststoffen ist, gewonnen wird. Das aus dem ersten Extraktionsschritt gewonnene Raffinat wird in einem zweiten Schritt mit Wasser als Lösungsmittel in einem alkalischen Milieu zugesetzt. Als Extraktionsergebnisse im zweiten Schritt wird ein an Ballaststoffen angereichertes Raffinat sowie eine mit Proteinen angereicherte Proteinmilch gewonnen.

Allen vorstehend beschriebenen Entbitterungsverfahren liegt ein gemeinsames Ziel zugrunde, nämlich zum einen die Gewinnung von Proteinen möglichst in Reinstform und zum anderen möglichst vollständig entbitterte Ballaststoffe für die Lebensmittel- oder Futtermittelindustrie zu erhalten.



Den vorstehend beschriebenen Verfahren haften jedoch auch diverse Nachteile an: Zum einen weisen Pflanzensamen und insbesondere Lupinensamen einen Ölgehalt von ca. 10 bis 15 % auf, in dem neben reinem Öl, beispielsweise Triglyzerin auch lipophile Nebenbestandteile enthalten sind, wie beispielsweise Karotinoide, Lecithine oder lipophile Alkaloide. Insbesondere letztere Bestandteile können mit den bekannten Entbitterungsverfahren nur unzureichend extrahiert werden, so daß in den entbitterten Endprodukten unvermeidbar lipophile alkaloidische Restbestandteile enthalten sind.

Zwar sieht das bekannte Verfahren gemäß WO 97/12524 eine dem Entbitterungsprozeß vorgeschaltete Inaktivierung der in den Pflanzensamen vorhandenen Enzyme vor, so daß ausgeschlossen werden kann, daß bei der Lagerung der entbitterten Verfahrensprodukte eine enzymatische Oxidation vorhandener ungesättigter Fettsäuren stattfindet, die beispielsweise zu einem ranzigen Geschmack führen würden, was für eine Verwendung im Lebensmittelbereich unvorteilhaft wäre, doch wird die Inaktivierung mittels Blanchieren vorgenommen, d.h. einer Beaufschlagung der Pflanzensamen mit heißem Wasserdampf, wodurch zum einen zwar die Enzyme inaktiviert, jedoch auch Speicherproteine unvermeidbar in Mitleidenschaft gezogen werden, daß sie ihre native Form und Eigenschaften verlieren.

Schließlich trägt auch die Formgebung der zerkleinerten Lupinensamen am Erfolg des Entbitterungsprozesses bei. So ist die in der WO 97/12524 vorgeschlagene Grießkornform insofern von Nachteil, da sie ein verhältnismäßig großes Volumen umschließt, aus dem die zu extrahierenden Einzelbestandteile entfernt werden müssen, d.h. je größer der Abstand vom Volumeninneren zur Außenseite eines jeden Grießkornes ist, umso weniger leicht gelangen die zu extrahierenden Stoffe aus den zu entbitternden, grießförmigen Lupinensamenbestandteilen. Andererseits wird in der WO 83/00419 vorgeschlagen, die zu entbitternden Lupinensamen zu feinstem Mehl zu mahlen, mit Korngrößen zwischen 1 µm bis 50 µm, wodurch zwar die einzelnen Extraktionswege innerhalb eines „Staubkornes“ sehr klein gehalten sind, doch entstehen durch das feine Vermahlen der Lupinensamen zu Mehl verfahrenstechnische Probleme beim Auftrennen zwischen flüssiger und fester Phase. Dies erfordert kom-

plizierte und verfahrenstechnisch aufwendige Filtrationsschritte, die im industriellen Einsatz einen erheblichen Kosten- und Zeitfaktor bedeuten.

Ein weiterer bekannter Entbitterungsprozeß ist in der DE-OS 29 08 320 beschrieben, bei dem die Lupinensamen zerkleinert und entölt werden. Der dabei auftretende proteinhaltige Rückstand wird nachfolgend erhitzt und unter Zugabe von Säure extrahiert. Auch bei diesem bekannten Verfahren sind die vorstehend genannten Nachteile, wie Eintrag von Wasser zur Inaktivierung von Enzymen oder unzureichende Zerkleinerung der Lupinensamen zu nennen.

Neben den vorstehend genannten Lupinen als Ausgangsstoffe kann auch protein- und öl- oder stärkehaltiges Saatgut verwendet werden, wie Raps, Leinsaat oder Leguminosen, insbesondere Sojabohnen, Erdnuß, Erbsen und Ackerbohnen.

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, ein Verfahren zur Behandlung und Verarbeitung alkaloid-, öl- und proteinhaltiger Lupinensamen zur Gewinnung von Produkten aus Lupinensamen mittels gezielter Fraktionierung derart anzugeben, daß die Produkte, Proteine in Reinstform sowie Ballaststoffe möglichst vollständig von Bitterstoffen befreit werden können, wobei die nacheinander durchzuführenden Verfahrensschritte mit möglichst geringem technischen Aufwand verbunden sein sollen. Zum einen ist insbesondere darauf zu achten, daß die zu behandelnden Proteine in ihrer nativen Form unverändert verbleiben sollen, während in den Lupinensamen enthaltene Enzyme inaktiviert werden insbesondere lipophile Alkaloide weitgehendst vollständig, auf möglichst schonende Weise, extrahiert werden sollen. Das Verfahren soll mit möglichst einfachen, aufeinander abgestimmten Prozeßschritten den bisher erreichten Grad an Entbitterung von Lupinensamen erheblich verbessern, bzw. den technischen Aufwand bei gleichem Entbitterungsergebnis erheblich verringern.

Erfindungsgemäß werden bei dem Verfahren zur Behandlung und Verarbeitung alkaloid-, öl- und proteinhaltiger Lupinensamen zur Gewinnung von Produkten aus den Lupinensamen, die sowohl reich, den sogenannten Bitterlupinen, oder arm an Bitter-

stoffen sein können, mittels gezielter Fraktionierung folgende Verfahrensschritte durchgeführt:

Zunächst werden die Lupinensamen geschält und die Schalen werden abgetrennt. Im Anschluß daran wird das Kernfleisch der Samen zu scheibchenförmigen Flocken zerkleinert bzw. verformt, indem sie durch eine Flockierwalze geführt werden. Die Flockierwalze wird gekühlt, wodurch der Zerkleinerungsvorgang effizienter und schonender für das zu zerkleinernde Saatgut erfolgt. Anschließend erfolgt auf die Flocken ein indirekter Wärmeeintrag unter weitgehendem Ausschluß von Wasser. Die indirekte Erwärmung findet in einer Wärmepfanne statt, in die die zerkleinerten Flocken eingebracht werden. Durch den schonenden, indirekten Wärmeeintrag werden die in den Lupinensamen enthaltenen Enzyme inaktiviert, doch verbleiben die Proteine weitgehend in ihrer ursprünglichen Form und behalten ihre funktionellen Eigenschaften unverändert bei, da sie nicht in direktem Wasserkontakt treten, durch das die Proteine in ihren natürlichen Eigenschaften geschädigt würden.

Nun werden die Flocken gezielt einem Entölungsprozeß unterzogen, bei dem ein Lösemittel eingesetzt wird, vorzugsweise Hexan, mit dem eine Extraktion der in den scheibchenförmigen Flocken enthaltenen Lipide möglich ist. Auch ist es möglich alternativ zu Hexan, Ethanol, technisches Hexan, Pentan, Heptan oder überkritisches CO<sub>2</sub> zu verwenden. Ebenso kann die Entölung mit vorstehenden Lösemitteln mit einer mechanischen Ölabtrennung in Form von Pressen oder mit einer Entölung mit Ethanol-Wasser-Gemischen unter Anwendung von Zentrifugaltechniken kombiniert werden.

Insbesondere betreffen die extrahierten Lipide auch sämtliche in den Lupinensamen enthaltenen lipophile Alkaloide, die im Wege der Entölung isoliert werden können, so daß in den hexannassen, scheibchenförmigen Flocken lediglich lipophobe Alkaloide als Bitterstoffe vorhanden sind, die es gilt, in einem nachfolgenden Entbitterungsprozeß zu extrahieren. Die auf die vorstehende Weise entölten und desolventisierten Flocken weisen vorzugsweise einen Ölgehalt auf, der kleiner 2%, vorzugsweise kleiner 1% von der Trockensubstanz ist.

Vorzugsweise wird das hexannasse Mehl schonend, beispielsweise mit überkritischen Hexan, entbenziniert. Zur Entbitterung werden die entbenzinierten, lipidreduzierten, scheibchenförmigen Flocken einem wässrigen Fraktionierungsprozeß unterzogen, der im wesentlichen aus zwei Prozeßstufen besteht:

Zunächst werden die entölten Flocken in ein wässrig saures Medium eingebracht, in dem sich alljene Substanzen lösen, die in den Flocken enthalten sind und im sauren Bereich gelöst werden können. Als Resultat wird ein wässrig saures Extrakt, das insbesondere die Alkaloide enthält, sowie ein sauer unlösliches, entbittertes Raffinat, im wesentlichen bestehend aus Flockensubstanz, erhalten.

Die auf diese Weise extrahierten Flocken, die auch als Mehl bezeichnet werden, können einer weiteren, nachfolgenden Extraktion mit dem Ziel einer Gewinnung von Proteinisolaten bzw. -konzentraten unterzogen werden. Auch bei der nachfolgenden Extraktion sind wässrige Systeme involviert, die in mehreren Stufen hintereinander geschaltet werden können. Eine Trennung zwischen der festen und flüssigen Phase kann mit Hilfe der Dekantation erfolgen, mit der man als Produkt den Proteinextrakt sowie proteinabgereicherte bzw. deren Kompartimente erhält, wobei sich in der übriggebliebenen Flockensubstanz der darin verbleibende Proteinanteil mit Hilfe bestimmter Verfahrensbedingungen, wie beispielsweise pH-Wert, Extraktionszeiten sowie Temperaturen, steuern läßt.

Auch ist es möglich ein Produkt aus dem wässrigen sauren Extrakt zu erhalten, das im Rahmen einer Feinstoffabtrennung per Separator gewonnen werden kann. Das Produkt weist einen Trockensubstanzgehalt von wenigstens 12%, vorzugsweise größer 16%, einen Proteingehalt in der Trockensubstanz von größer 70%, vorzugsweise größer 85% und einen Alkaloidgehalt von kleiner 0,5% vorzugsweise 0,1% in der Trockensubstanz auf. Ferner enthält das Produkt Ballaststoffe, die nach oder während einer Trocknungsphase nach Partikelgrößen in mindestens 2, vorzugsweise 3 Fraktionen fraktioniert werden.

Wird das sauerunlösliche Raffinat in ein wässrig alkalisches Medium eingebracht, in dem all jene Stoffe gelöst werden, die im alkalischen Bereich, d.h. bei pH-Werten über 7,5 in Lösung gehen, so entsteht als Endresultat, das unmittelbar nach dem zweiten Prozeßschritt vorliegt, ein alkaloidreduziertes Raffinat erhalten, das sowohl befreit ist von jeglichen lipophilen Alkaloiden sowie von im sauren Bereich löslichen Alkaloiden.

Das auch als Proteinquark bezeichnetes alkaloidreduzierte Raffinat wird vorzugsweise getrocknet und weist nach der Trocknung einen PDI von 60-90% bei etwa pH 7 und ein Wasserbindungsvermögen von kleiner 2 g/g auf.

Ebenso kann der Proteinquark durch eine hydrothermische Behandlung zu einem Wasserbinder konfektioniert wird, wobei zur Trocknung des Proteinquarks eine Temperatur von mehr als 65 °C, vorzugsweise mehr als 85°C angewendet wird und der Wassergehalt zu Beginn der Trocknung bei weniger als 85%, vorzugsweise weniger als 75% liegt und das Wasserbindevermögen des zu erhaltenden Wasserbinders größer 5,5 g/g, vorzugsweise größer 7 g/g beträgt.

#### Kurze Beschreibung der Figuren

Die Erfindung wird nachstehend ohne Beschränkung des allgemeinen Erfindungsgedankens anhand von Ausführungsbeispielen unter Bezugnahme auf die Zeichnungen exemplarisch. Es zeigen:

Fig. 1, 2 Prozeßschema zur Entölung und Entbitterung von alkaloidhaltigem Lupinensamen.

#### Kurze Beschreibung eines Ausführungsbeispiels

In Fig. 1 sind schematisch die ersten 3 Prozeßschritte in Blockdarstellung dargestellt. Im ersten Prozeßschritt 100 werden die Lupinensamen vorbereitet, im zweiten Prozeßschritt 200 erfolgt die Entölung, im dritten Prozeßschritt 300 findet die Entbitterung statt.

Ausgangspunkt des Verfahrens ist der Rohstoff Lupinensamen, der im Rahmen einer Vorbehandlung zerkleinert und geschält wird. Die auf diese Weise vereinzelteten Lupinensamen werden nachfolgend vorzugsweise im Rahmen eines Walzvorganges flockiert, d.h. die Lupinensamen werden zu Samenbruchstücken verpreßt, die typischerweise eine Scheibchendicke zwischen 300 und 400 µm aufweisen. Die für den Walzvorgang eingesetzte Flockierwalz wird gekühlt, um nicht zuletzt den Zerkleinerungsvorgang effektiver zu gestalten.

Nach der Zerkleinerung gelangen die Flocken in eine Wärmepfanne, in der sie einer indirekten Wärmebehandlung unterzogen werden. Durch diesen thermischen Wärmeeintrag werden einerseits zwar die saateigenen Enzyme inaktiviert, andererseits werden die nativen Eigenschaften der Proteine weitestgehend erhalten, wodurch spätere enzymatische Fettoxidationen, die zu ranzigen Geschmacks führen würden, ausgeschlossen werden können. Der in Flockenform gebrachte Lupinensamen, der überdies enzymatisch inaktiviert worden ist, wird nun einem nachfolgenden Entöhlungsprozeß 200 zugeführt, indem die Flocken Hexan als Lösemittel ausgesetzt werden, wodurch jegliche lipophile Stoffe, wie beispielsweise Triglycerine und Rohlecithine, aber insbesondere lipophile Alkaloide, extrahiert werden können. Dies erfolgt typischerweise in einem Band- oder Karussellextrakteur. Die flüssige Phase wird einer Destillation unterzogen, in der zum einen das eingesetzte Lösemittel Hexan rückgewonnen wird und zur Wiederverwertung zur Verfügung steht, zum anderen kann das extrahierte Rohöl R in einem nicht in der Figur dargestellten weiteren Raffinationsverfahren gereinigt werden. Unter Verwendung von Aceton können weiterhin die Rohlecithine weiter veredelt werden.

Die nach dem Extraktionsvorgang bei der Entölung 200 anfallenden hexannassen, entöhlten Flocken werden auf möglichst schonende Weise vom Lösemittel abgetrennt, d.h. desolventisiert. Hierbei ist es besonders wesentlich, daß die Proteinlöslichkeit soweit als technisch möglich erhalten bleibt bzw. gezielt verändert werden kann. Unter wasserarmen Bedingungen werden hierzu die hexannassen Flocken desolventisiert, beispielsweise unter Verwendung eines überhitzten Lösemittels.

Die auf diese Weise vorbehandelten, entölten flockenartigen Lupinensamen werden nun in einem Entbitterungsschritt 300 von jeglichen noch in den Lupinensamen enthaltenen Alkaloiden befreit. In an sich bekannter Weise erfolgt die Lupinenentbitterung mehrstufig in einem wässrigen Entbitterungsprozeß, in dem die Alkaloidextraktion kontinuierlich, quasi kontinuierlich oder absatzweise erfolgen kann, wie es in der Darstellung gemäß Fig. 1 gezeigt ist.

Zunächst werden die entölten Flocken in ein saures Medium eingebracht, in dem all jene Substanzen und insbesondere Alkaloide gelöst werden, die in einem sauren Medium löslich sind. Die auf diese Weise behandelten Flocken gelangen anschließend gemäß Fig. 2 zur Protelextraktion 400, in der die Flocken beispielsweise wiederholt einem alkalischen Medium ausgesetzt werden, indem eine Fraktionierung zwischen Raffinat und Proteinextrakten erfolgt. Aus dem Proteinextrakt kann in sauren Medien eine Proteinfällung durchgeführt werden. Die bei der Proteinfällung anfallende Molke, deren pH-Wert dem sauren Medium zur Entbitterung der Lupinensamen im Rahmen der Entbitterungsstufe 300 entspricht, kann in einem geschlossenen Kreislauf dem Entbitterungsprozeß 300 wieder zugeführt werden.

Der proteinreduzierte Rückstand wird als Stoffstrom zur Ballaststoffaufbereitung zum Erhalt eines Raffinats im Bereich der Ballaststoffaufbereitung 600, in der die Flocken durch entsprechenden Säureeintrag neutralisiert und anschließend getrocknet. Zum anderen kann der bei der Proteinfällung anfallende Proteinextrakt durch entsprechendes Neutralisieren unter Zugabe alkalischer Medien und nachfolgender Trocknung unmittelbar zum Proteinprodukt führen. Alternativ können Teile des Proteinextraktes im Prozeßschritt 500 durch entsprechende thermische Wärmebehandlung bzw. gezielte Applikation von Hochfrequenzfeldern in ihren funktionellen Eigenschaften modifiziert werden und auf diese Weise nach erfolgter Trocknung zu einem veredelten Proteinprodukt führen.

Neben dem Erhalt der Produkte des Raffinats, das den Ballaststoffen entspricht, sowie den Proteinprodukten, können dem Entbitterungsprozeß auch gezielt Bitterstoff-

Extrakte abgewonnen werden, die im Rahmen einer Bitterextraktaufbereitung 700 beispielsweise als bitterstoffhaltiges Extrakt anfallen. Hierzu werden dem Entbitterungsprozeß 300 gezielt Bitterextrakte entnommen, die nach entsprechenden Behandlungsschritten, wie beispielsweise Feinstoffabtrennung, Neutralisierungs- und Eindampfvorgang zu dem Endprodukt führen.

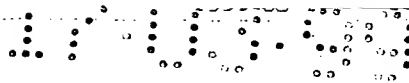
Es besteht auch die Möglichkeit, dem bitterstoffhaltigen Extrakt mit den in Prozeßschritt 100 abgetrennten Schalen zu vermischen. Das so hergestellte, auf Schalen fixierte Extrakt kann anschließend getrocknet werden.

Der wesentliche Aspekt des vorgestellten erfindungsgemäßen Verfahrens zur Behandlung und Verarbeitung alkaloid-, öl- und proteinhaltiger Lupinensamen besteht darin, daß die im Rahmen des Entwicklungsprozesses sehr schlecht zu extrahierenden lipophilen Alkaloide bereits in einem vorgeschalteten Entölungsvorganges den Lupidsamen entzogen worden sind. Auf diese Weise kann weitgehend vollständig ausgeschlossen werden, daß in den am Ende des Verfahrens gewonnenen Produkten Alkaloide vorhanden sind. Ebenso trägt erfindungsgemäß die Zerkleinerung der Lupinensamen in Flockenform dazu bei, daß zum einen die in den Lupidsamen enthaltenen Bitterstoffe vollständig aus dem Samen entweichen können, zum anderen ist eine technisch leichte Trennbarkeit zwischen flüssiger und fester Phase leicht möglich. Zudem ist das Extrahierverhalten der Alkaloide in wäßrigen Systemen durch die Entfernung der lipophilen Saatbestandteile erheblich verbessert. Dies wirkt sich insbesondere auf die notwendigen Verweilzeiten in den verschiedenen Extraktionsstufen aus.



**BEZUGSZEICHENLISTE**

100	Samenvorbehandlung, Flockierung, Inaktivierung
200	Entölung
300	Entbitterung
400	Proteingewinnung
500	Proteinveredlung
600	Raffinataufbereitung
700	Bitterstoffaufbereitung



### PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Behandlung und Verarbeitung alkaloid-, öl- und proteinhaltiger Lupinensamen zur Gewinnung von Produkten aus den Lupinensamen mittels gezielter Fraktionierung, wobei der zerkleinerte Lupinensamen mittels Eintrag eines Lösungsmittels entölt und der Rückstand unter Zusatz von Säure von im Säuren löslichen Stoffen, vorzugsweise von Alkaloiden, abgereichert wird, dadurch **gekennzeichnet**, daß die Lupinensamen in scheibchenförmige Flocken derart zerkleinert und/oder verformt werden, daß die Zerkleinerung der Pflanzensamen nach erfolgtem Vorbrechen der den Pflanzensamen enthaltenen geschälten oder ungeschälten Saat mittels einer gekühlten Flockierwalze durchgeführt wird, und durch indirekten Wärmeeintrag unter weitgehendem Ausschluß von Wasser erhitzt werden und nach der Entölung die Abreicherung von im Säuren löslichen Stoffen, vorzugsweise von Alkaloiden, der Flocken durch eine wäßrige Extraktion erfolgt, wobei ein alkaloidreduziertes Raffinat und ein wäßriges Extrakt erhalten werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch **gekennzeichnet**, daß die scheibchenförmigen Flocken eine Scheibchendicke von weniger 1 mm, vorzugsweise 200-400 µm aufweisen.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch **gekennzeichnet**, daß der indirekte Wärmeeintrag mittels einer Wärmepfanne erfolgt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch **gekennzeichnet**, daß bei der Entölung Ethanol als Lösemittel eingesetzt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch **gekennzeichnet**, daß als Lösemittel zur Entölung der scheibchenförmigen

Flocken technisches Hexan, Pentan, Hexan, Heptan oder überkritisches CO<sub>2</sub> verwendet wird.

6. Verfahren nach Anspruch 5,  
dadurch **gekennzeichnet**, daß die Entölung mit einer mechanischen Ölabtrennung mit Pressen oder mit einer Entölung mit Ethanol-Wasser-Gemischen unter Anwendung von Zentrifugaltechniken kombiniert wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6,  
dadurch **gekennzeichnet**, daß die entölten scheibchenförmigen Flocken unter wasserarmen oder wasserfreien Bedingungen desolventisiert werden.

8. Verfahren nach Anspruch 7,  
dadurch **gekennzeichnet**, daß die Desolventisierung mit einem überhitzten Lösemit-  
tel durchgeführt wird, das vorzugsweise Hexan oder technisches Hexan ist.

9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8,  
dadurch **gekennzeichnet**, daß der Ölgehalt in den entölten und desolventisierten Flocken einen Trockensubstanzgehalt kleiner 2%, vorzugsweise kleiner 1% beträgt.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 9,  
dadurch **gekennzeichnet**, daß die entölten und desolventisierten Flocken dem Entbitterungsprozeß zugeführt werden, der folgende zwei Verfahrenstufen vorsieht:

- Einbringen der Flocken in ein wässrig saures Medium zum Abtrennen von im sauren Medium löslichen Substanzen zum Erhalt eines wäßrigen sauren Extraktes sowie eines sauerunlöslichen Raffinates,
- Einbringen des sauerunlöslichen Raffinates in ein wässrig alkalisches Medium zum Erhalt von wäßrigen Extrakten sowie von alkalisch und sauerunlöslichen Raffinaten.

11. Verfahren nach Anspruch 10,  
dadurch **gekennzeichnet**, daß der wäßrige Extraktionsprozeß einen geschlossenen  
Kreislauf aufweist, der folgende Prozeßstufen vorsieht:

- die entölten Flocken werden bei einem pH-Wert von ca. 3,5 - 5,5 zur Abschei-  
dung von Alkaloiden in Wasser suspendiert,
- zur Proteingewinnung werden die suspendierten Flocken, der sogenannte Protei-  
nextrakt, mit einer Lauge bei einem pH-Wert zwischen 7,5 - 8,5 vermengt,
- die Suspension wird mittels eines Dekanters in Raffinat und Proteinextrakt ge-  
trennt,
- dem Proteinextrakt wird wieder ein saures Medium zugeführt, so daß eine Frak-  
tionierung von Molke und Proteinquark erhalten wird, und
- die Molke wird vollständig wieder den vorextrahierten Flocken bei einem pH- Wert  
von ca. 3,5 - 5,5 zugeführt.

12. Verfahren nach Anspruch 11,  
dadurch **gekennzeichnet**, daß die Proteingewinnung in mehreren pH-Stufen erfolgt  
und so eine Proteinfractionierung stattfindet.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 und 12,  
dadurch **gekennzeichnet**, daß der proteinreduzierte Rückstand einen Proteingehalt  
kleiner 20% in Trockensubstanz aufweist und der Ballaststoffgehalt größer 80% be-  
trägt.

14. Verfahren Anspruch 10,  
dadurch **gekennzeichnet**, daß zum Erhalt eines Produktes aus dem wäßrigen sau-  
ren Extrakt eine Feinstoffabtrennung per Separator durchgeführt wird, so daß ein  
Produkt erhalten wird, das einen Trockensubstanzgehalt von wenigstens 12%, vor-  
zugsweise größer 16% aufweist, einen Proteingehalt in der Trockensubstanz von  
größer 70%, vorzugsweise größer 85% und einen Alkaloidgehalt von kleiner 0,5%  
vorzugsweise 0,1% in der Trockensubstanz aufweist.

15. Verfahren nach Anspruch 14,  
dadurch **gekennzeichnet**, daß das Produkt Ballaststoffe aufweist, die nach oder während einer Trocknungsphase nach Partikelgrößen in mindestens 2, vorzugsweise 3 Fraktionen fraktioniert werden.
16. Verfahren nach Anspruch 11,  
dadurch **gekennzeichnet**, daß der Proteinquark nach Trocknung einen PDI von 60-90% bei etwa pH 7 und ein Wasserbindungsvermögen von kleiner 2 g/g aufweist.
17. Verfahren nach Anspruch 11 oder 16,  
dadurch **gekennzeichnet**, daß der Proteinquark durch eine hydrothermische Behandlung zu einem Wasserbinder konfektioniert wird, wobei zur Trocknung des Proteinquarks eine Temperatur von mehr als 65 °C, vorzugsweise mehr als 85°C angewendet wird und der Wassergehalt zu Beginn der Trocknung bei weniger als 85%, vorzugsweise weniger als 75% liegt und das Wasserbindevermögen des zu erhaltenden Wasserbinders größer 5,5 g/g, vorzugsweise größer 7 g/g beträgt.
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17,  
dadurch **gekennzeichnet**, daß aus Ballaststoffen und den gewonnenen Proteinisolat-Mischungen hergestellt werden, die einen Proteingehalt zwischen 20 und 70 %, einen Ballaststoffgehalt zwischen 30 und 80 % aufweisen und ein Wasserbindevermögen Größer 5 g/g, vorzugsweise größer 7 g/g vorsehen.
19. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 18,  
dadurch **gekennzeichnet**, daß die vor der Entölung abgetrennten Schalen mit dem bei pH-Werten von 3,5 bis 5,5 extrahierten alkaloidhaltigen wässrigem Extrakt vermischt und getrocknet werden.
20. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 19,  
dadurch **gekennzeichnet**, daß sich zur Entbitterung protein- und öl- oder stärkehaltige Saaten eignen, wie Raps, Leinsaat oder Leguminosen, insbesondere Sojabohnen, Erdnuß, Erbsen und Ackerbohnen.

### ZUSAMMENFASSUNG

Beschrieben wird ein Verfahren zur Behandlung und Verarbeitung alkaloid-, öl- und proteinhaltiger Lupinensamen zur Gewinnung von Produkten aus den Lupinensamen mittels gezielter Fraktionierung, wobei der zerkleinerte Lupinensamen mittels Eintrag eines Lösungsmittels entölt und der Rückstand unter Zusatz von Säure von im Sauren löslichen Stoffen, vorzugsweise von Alkaloiden, abgereichert wird.

Die Erfindung zeichnet sich dadurch aus, daß die Lupinensamen in scheibchenförmige Flocken derart zerkleinert und/oder verformt werden, daß die Zerkleinerung der Pflanzensamen nach erfolgtem Vorbrechen der den Pflanzensamen enthaltenen geschälten oder ungeschälten Saat mittels einer gekühlten Flockierwalze durchgeführt wird, und durch indirekten Wärmeeintrag unter weitgehendem Ausschluß von Wasser erhitzt werden und nach der Entölung die Abreicherung von im Sauren löslichen Stoffen, vorzugsweise von Alkaloiden, der Flocken durch eine wäßrige Extraktion erfolgt, wobei ein alkaloidreduziertes Raffinat und ein wäßriges Extrakt erhalten werden.

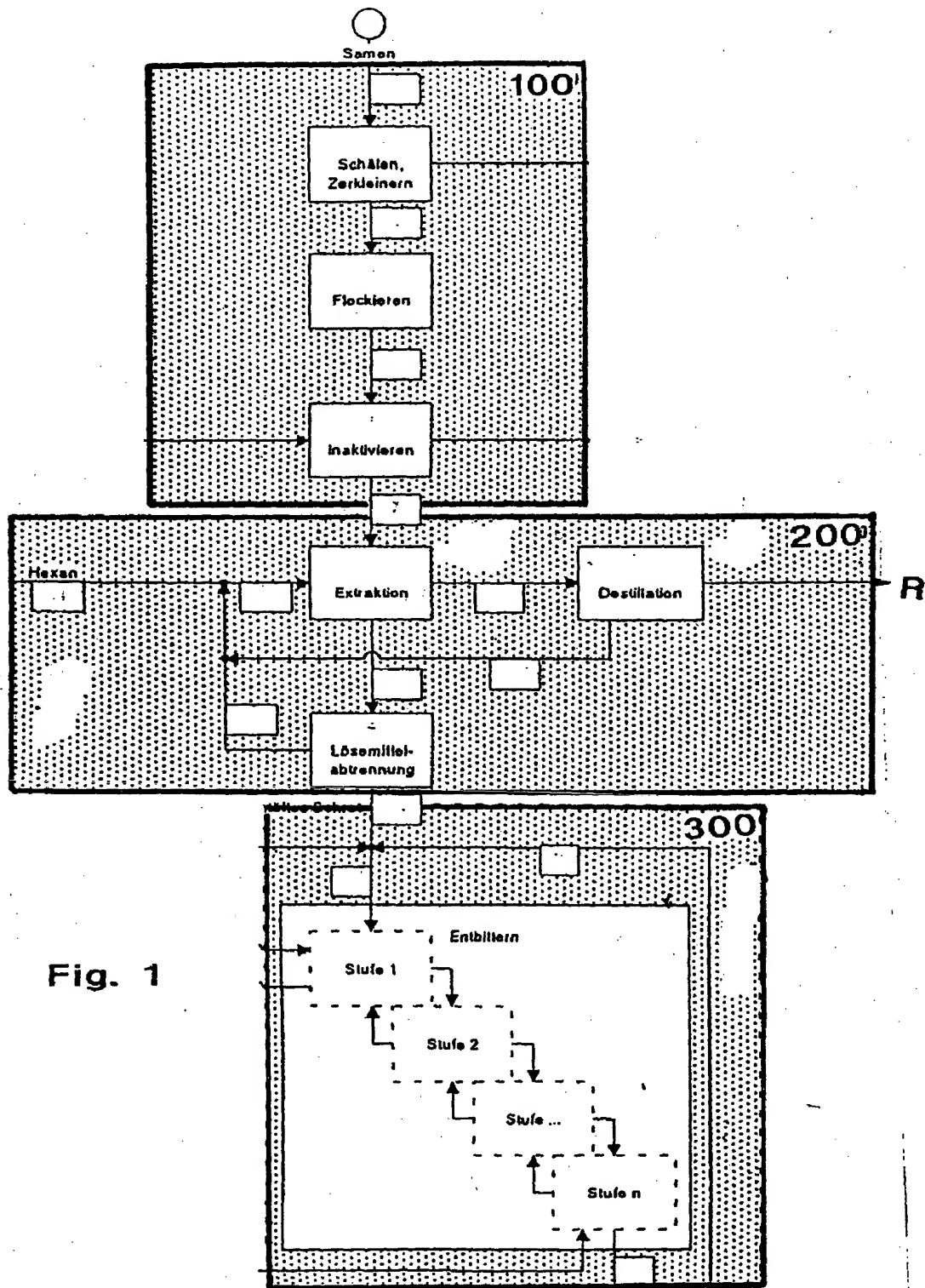


Fig. 1

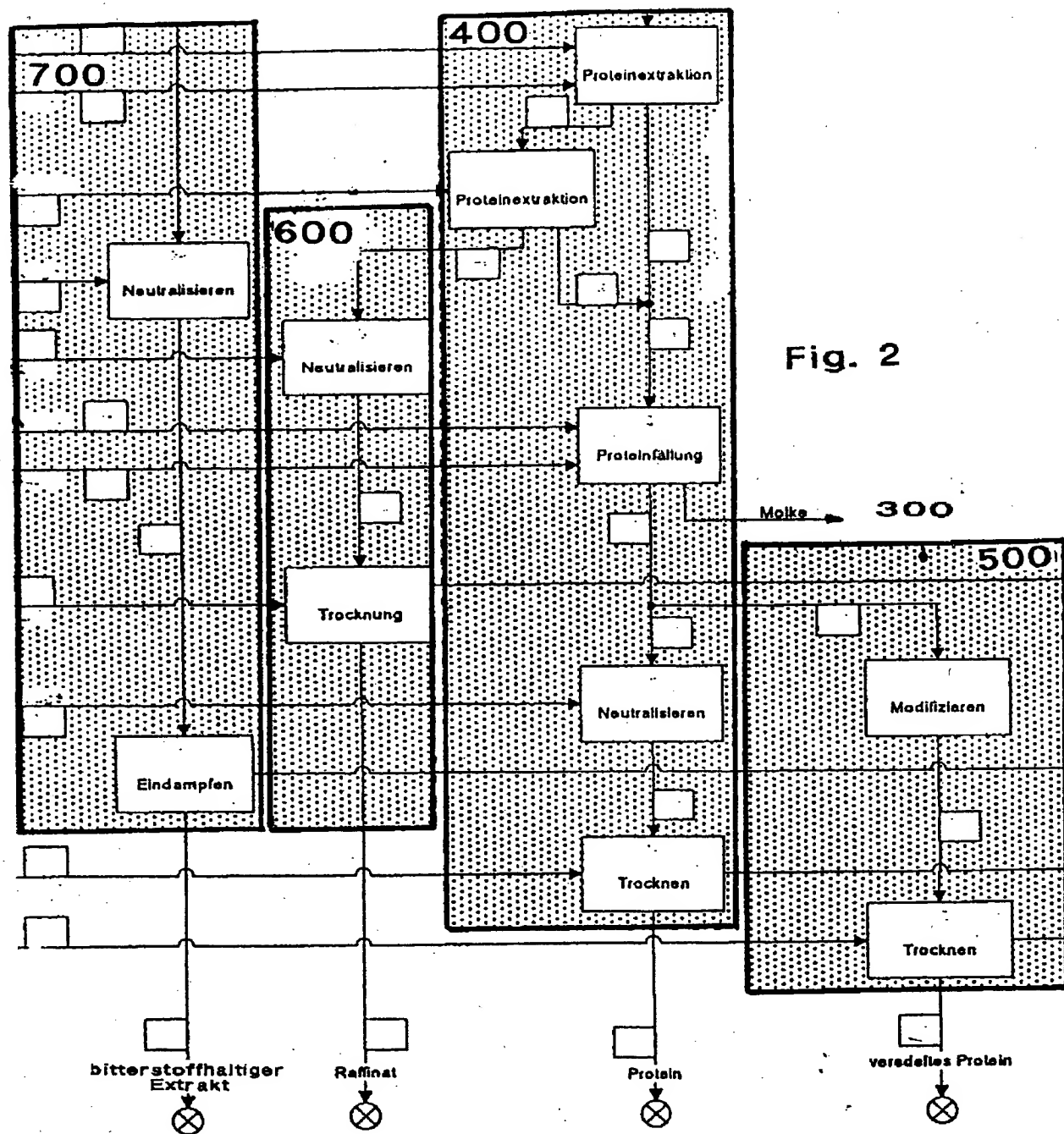


Fig. 2



NK

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>7</sup> : A23L 1/211, A23J 1/14		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/54608
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 21. September 2000 (21.09.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/02069		(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 9. März 2000 (09.03.00)			
(30) Prioritätsdaten: 199 12 037.4 17. März 1999 (17.03.99) DE 199 12 045.5 18. März 1999 (18.03.99) DE			
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): FRAUNHOFER GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V. [DE/DE]; Leonrodstrasse 54, D-80636 München (DE).			
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HOLLEY, Wolfgang [DE/DE]; Westermoosweg 7, D-84079 Bruckberg (DE). MÜLLER, Klaus [DE/DE]; Finkenstrasse 42, D-85356 Freising (DE). KAMAL, Hisham [DE/DE]; Hopfenstrasse 3, D-85395 Attenkirchen (DE). WÄSCHE, Andreas [DE/DE]; Freisinger Strasse 12, D-85416 Langenbach (DE). BORCHERDING, Axel [DE/DE]; Goldammerweg 9, D-80937 München (DE). LÜCK, Thomas [DE/DE]; Meggendorfer Strasse 54a, D-80992 München (DE).		Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.	
(74) Anwalt: RÖSLER, Uwe; Landsberger Strasse 480a, D-81241 München (DE).			
(54) Title: METHOD FOR TREATING AND PROCESSING LUPINE SEEDS CONTAINING ALKALOID, OIL AND PROTEIN			
(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR BEHANDLUNG UND VERARBEITUNG ALKALOID-, ÖL- UND PROTEINHALTIGER LUPINENSAMEN			
(57) Abstract			
<p>The invention relates to a method for treating and processing lupine seeds containing alkaloid, oil and protein in order to extract products from the lupine seeds using targeted fractionation, whereby the comminuted lupine seed is deoiled by introducing a solvent and, by adding acid, the residue is removed from substances, preferably alkaloids, which are soluble in the acid. The invention is characterized in that the lupine seeds are comminuted into small discoid flakes and/or shaped in such a way that the comminution of the plant seeds is carried out after the seed which is decorticated or not decorticated and which contains the plant seeds has been subjected to a precrushing using a cooled flocculating roller. In addition, the lupine seeds are heated by the indirect input of heat which ensues, to a large extent, without the use of water. After deoiling, the removal of substances, preferably alkaloids, which are soluble in the acid is effected by an aqueous extraction, whereby an alkaloid-reduced raffinate and an aqueous extract are obtained.</p>			
(57) Zusammenfassung			
<p>Beschrieben wird ein Verfahren zur Behandlung und Verarbeitung alkaloid-, öl- und proteinhaltiger Lupinensamen zur Gewinnung von Produkten aus den Lupinensamen mittels gezielter Fraktionierung, wobei der zerkleinerte Lupinensamen mittels Eintrag eines Lösungsmittels entölt und der Rückstand unter Zusatz von Säure von im Säuren löslichen Stoffen, vorzugsweise von Alkaloiden, abgereichert wird. Die Erfindung zeichnet sich dadurch aus, daß die Lupinensamen in scheibchenförmige Flocken derart zerkleinert und/oder verformt werden, daß die Zerkleinerung der Pflanzensamen nach erfolgtem Vordrehen der den Pflanzensamen enthaltenen geschälten oder ungeschälten Saat mittels einer gekühlten Flockierwalze durchgeführt wird, und durch indirekten Wärmeeintrag unter weitgehendem Ausschluß von Wasser erhitzt werden und nach der Entölung die Abreicherung von im Säuren löslichen Stoffen, vorzugsweise von Alkaloiden, der Flocken durch eine wäßrige Extraktion erfolgt, wobei ein alkaloidreduziertes Raffinat und ein wäßriges Extrakt erhalten werden.</p>			

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidsschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland		
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

## Verfahren zur Behandlung und Verarbeitung alkaloid-, öl- und proteinhaltiger Lupinensamen

### Technisches Gebiet

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Behandlung und Verarbeitung alkaloid-, öl- und proteinhaltiger Lupinensamen zur Gewinnung von Produkten aus den Lupinensamen mittels gezielter Fraktionierung, wobei der zerkleinerte Lupinensamen mittels Eintrag eines Lösungsmittels entölt und der Rückstand unter Zusatz von Säure von im Säuren löslichen Stoffen, vorzugsweise von Alkaloiden, abgereichert wird.

### Stand der Technik

Proteine gelten als Rohstoffe für die Lebensmittel- und Futtermittelindustrie und finden vielfache Verwendung in der technischen Chemie, beispielsweise zur Herstellung von Klebstoffen, Emulsionen für photographische Schichten sowie Kosmetika, um nur einige zu nennen.

Da Proteine ein wesentlicher Bestandteil von Tieren und Pflanzen sind, stellen sie erneuerbare, native Rohstoffe dar, die im industriellen Maßstab beispielsweise aus Milch, Soja und Weizen gewonnen werden können. Von besonderer Bedeutung für die Proteingewinnung sind Lupinensamen, die in ihrer Zusammensetzung hinsichtlich Proteingehalt, Rohfaseranteil sowie Ölgehalt Sojabohnen ähneln. Der Lupinenanbau und die Verarbeitung von Lupinensamen zu gewünschten Proteinprodukten ist deshalb von besonderem Interesse, da Lupinen auch in Regionen angebaut werden können, die für Sojabohnen ungeeignet sind, wie beispielsweise in Westeuropa oder Australien.

Eine direkte Nutzung von Lupinenprodukten, insbesondere für Ernährungszwecke, ist aufgrund pflanzeigener Bitterstoffe, den sogenannten Alkaloiden, eingeschränkt, bei den anbautechnisch vorteilhaften sogenannten Bitterlupinen sogar vollkommen ausgeschlossen. Bei der Verarbeitung von Lupinensamen ist es daher erforderlich, die Alkaloide zu entfernen, um Produkte für die Nutzung als Lebensmittel zu erhalten. Gleichzeitig können die extrahierten Alkaloide als Wirkstoffe gezielt in Landwirtschaft und Pharmazie eingesetzt werden, wodurch die vollständige Verwertung von Lupinen bzw. Bitterlupinen auch aus ökonomischer Sicht äußerst interessant ist.

So geht bereits aus der im Jahre 1931 veröffentlichten deutschen Patentschrift DE 537 265 ein Verfahren zur nutzbaren Verwertung von Lupinen unter Entbitterung durch stufenweise Extraktion mit wässrigen Lösungen hervor. Die Entbitterung wird mittels stufenweiser Extraktion im feuchten Zustand geschnitzelter Lupinen unter Säurezusatz mit anschließender Lösung der sich im Säurebad bildenden Salze durchgeführt.

Weiterhin geht aus der WO 83/00419 ein Verfahren und eine Vorrichtung zum Entzug der Bitterstoffe aus Bitterlupinensamen hervor, nachdem die Lupinen in feinstgemahlener Form mit unterschiedlich stark konzentrierten Lupinenextraktlösungen nach dem Gegenstromprinzip kalt ausgewaschen werden, wobei als Lösungsmittel Wasser verwendet wird.

Ein weiterentwickeltes Verfahren zur Entbitterung von Lupinensamen ist der WO 97/12524 zu entnehmen, das nach der Zerkleinerung der Lupinensamen auf grießartige Körner mit Durchmessern zwischen 200 und 600 µm zunächst eine thermische Wärmeeinwirkung auf die Pflanzensamen vorsieht, wodurch eine gezielte Inaktivierung von in den Pflanzensamen vorhandenen Enzymen erreicht wird. Die Wärmeeinwirkung erfolgt direkt mittels Blanchiertechnik, d.h. direktem Einbringen heißen Wasserdampfes in den zerkleinerten Samen. Nach dem Blanchiervorgang werden die Pflanzensamen einem aus zwei Schritten bestehenden Entbitterungsprozeß unterzogen, dessen erster Extraktionsschritt zur Abtrennung der Alkaloide sowie weite-

rer antinutritiver Stoffe führt. Hierzu werden die Pflanzensamen mit frischem Trinkwasser als Lösungsmittel in einem sauren Milieu im Rahmen einer Gegenstromextraktion vermischt. Der Mischvorgang kann vorzugsweise mehrstufig erfolgen, bis ein an antinutritiven Stoffen angereichertes Extrakt und ein extrahierbares Raffinat, das reich an Proteinen und Ballaststoffen ist, gewonnen wird. Das aus dem ersten Extraktionsschritt gewonnene Raffinat wird in einem zweiten Schritt mit Wasser als Lösungsmittel in einem alkalischen Milieu zugesetzt. Als Extraktionsergebnisse im zweiten Schritt wird ein an Ballaststoffen angereichertes Raffinat sowie eine mit Proteinen angereicherte Proteinmilch gewonnen.

Allen vorstehend beschriebenen Entbitterungsverfahren liegt ein gemeinsames Ziel zugrunde, nämlich zum einen die Gewinnung von Proteinen möglichst in Reinstform und zum anderen möglichst vollständig entbitterte Ballaststoffe für die Lebensmittel- oder Futtermittelindustrie zu erhalten.

Den vorstehend beschriebenen Verfahren haften jedoch auch diverse Nachteile an: Zum einen weisen Pflanzensamen und insbesondere Lupinensamen einen Ölgehalt von ca. 10 bis 15 % auf, in dem neben reinem Öl, beispielsweise Triglyzerin auch lipophile Nebenbestandteile enthalten sind, wie beispielsweise Karotinoide, Lecithine oder lipophile Alkaloide. Insbesondere letztere Bestandteile können mit den bekannten Entbitterungsverfahren nur unzureichend extrahiert werden, so daß in den entbitterten Endprodukten unvermeidbar lipophile alkaloidische Restbestandteile enthalten sind.

Zwar sieht das bekannte Verfahren gemäß WO 97/12524 eine dem Entbitterungsprozeß vorgeschaltete Inaktivierung der in den Pflanzensamen vorhandenen Enzyme vor, so daß ausgeschlossen werden kann, daß bei der Lagerung der entbitterten Verfahrensprodukte eine enzymatische Oxidation vorhandener ungesättigter Fettsäuren stattfindet, die beispielsweise zu einem ranzigen Geschmack führen würden, was für eine Verwendung im Lebensmittelbereich unvorteilhaft wäre, doch wird die Inaktivierung mittels Blanchieren vorgenommen, d.h. einer Beaufschlagung der Pflanzensamen mit heißem Wasserdampf, wodurch zum einen zwar die Enzyme inaktiviert,

jedoch auch Speicherproteine unvermeidbar in Mitleidenschaft gezogen werden, daß sie ihre native Form und Eigenschaften verlieren.

Schließlich trägt auch die Formgebung der zerkleinerten Lupinensamen am Erfolg des Entbitterungsprozesses bei. So ist die in der WO 97/12524 vorgeschlagene Grießkornform insofern von Nachteil, da sie ein verhältnismäßig großes Volumen umschließt, aus dem die zu extrahierenden Einzelbestandteile entfernt werden müssen, d.h. je größer der Abstand vom Volumeninneren zur Außenseite eines jeden Grießkornes ist, umso weniger leicht gelangen die zu extrahierenden Stoffe aus den zu entbitternden, grießförmigen Lupinensamenbestandteilen. Andererseits wird in der WO 83/00419 vorgeschlagen, die zu entbitternden Lupinensamen zu feinstem Mehl zu mahlen, mit Korngrößen zwischen 1 µm bis 50 µm, wodurch zwar die einzelnen Extraktionswege innerhalb eines „Staubkornes“ sehr klein gehalten sind, doch entstehen durch das feine Vermahlen der Lupinensamen zu Mehl verfahrenstechnische Probleme beim Auftrennen zwischen flüssiger und fester Phase. Dies erfordert komplizierte und verfahrenstechnisch aufwendige Filtrationsschritte, die im industriellen Einsatz einen erheblichen Kosten- und Zeitfaktor bedeuten.

Ein weiterer bekannter Entbitterungsprozeß ist in der DE-OS 29 08 320 beschrieben, bei dem die Lupinensamen zerkleinert und entölt werden. Der dabei auftretende proteinhaltige Rückstand wird nachfolgend erhitzt und unter Zugabe von Säure extrahiert. Auch bei diesem bekannten Verfahren sind die vorstehend genannten Nachteile, wie Eintrag von Wasser zur Inaktivierung von Enzymen oder unzureichende Zerkleinerung der Lupinensamen zu nennen.

Neben den vorstehend genannten Lupinen als Ausgangsstoffe kann auch protein- und öl- oder stärkehaltiges Saatgut verwendet werden, wie Raps, Leinsaat oder Leguminosen, insbesondere Sojabohnen, Erdnuß, Erbsen und Ackerbohnen.

### **Darstellung der Erfindung**

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, ein Verfahren zur Behandlung und Verarbeitung alkaloid-, öl- und proteinhaltiger Lupinensamen zur Gewinnung von Produk-

ten aus Lupinensamen mittels gezielter Fraktionierung derart anzugeben, daß die Produkte, Proteine in Reinstform sowie Ballaststoffe möglichst vollständig von Bitterstoffen befreit werden können, wobei die nacheinander durchzuführenden Verfahrensschritte mit möglichst geringem technischen Aufwand verbunden sein sollen. Zum einen ist insbesondere darauf zu achten, daß die zu behandelnden Proteine in ihrer nativen Form unverändert verbleiben sollen, während in den Lupinensamen enthaltene Enzyme inaktiviert werden insbesondere lipophile Alkaloide weitgehendst vollständig, auf möglichst schonende Weise, extrahiert werden sollen. Das Verfahren soll mit möglichst einfachen, aufeinander abgestimmten Prozeßschritten den bisher erreichten Grad an Entbitterung von Lupinensamen erheblich verbessern, bzw. den technischen Aufwand bei gleichem Entbitterungsergebnis erheblich verringern.

Erfindungsgemäß werden bei dem Verfahren zur Behandlung und Verarbeitung alkaloid-, öl- und proteinhaltiger Lupinensamen zur Gewinnung von Produkten aus den Lupinensamen, die sowohl reich, den sogenannten Bitterlupinen, oder arm an Bitterstoffen sein können, mittels gezielter Fraktionierung folgende Verfahrensschritte durchgeführt:

Zunächst werden die Lupinensamen geschält und die Schalen werden abgetrennt. Im Anschluß daran wird das Kernfleisch der Samen zu scheibchenförmigen Flocken zerkleinert bzw. verformt, indem sie bspw. durch eine Flockierwalze geführt werden. Die Flockierwalze wird gekühlt, wodurch der Zerkleinerungsvorgang effizienter und schonender für das zu zerkleinernde Saatgut erfolgt. Die Kühlung soll insbesondere eine Erwärmung des Saatgutes während der Zerkleinerung verhindern. Der Kühleffekt kann beispielsweise mit gewöhnlichem Leitungswasser sichergestellt werden, das das zerkleinerte Saatgut in einem Temperaturbereich noch unterhalb der Denaturierungstemperatur der Lupinenproteine hält. Geeignete Temperaturen bewegen sich zwischen 8 und 35°C. Anschließend erfolgt auf die Flocken ein indirekter Wärmeeintrag unter weitgehendem Ausschluß von Wasser. Die indirekte Erwärmung findet in einer Wärmepfanne statt, in die die zerkleinerten Flocken eingebracht werden. Durch den schonenden, indirekten Wärmeeintrag werden die in den Lupinensamen enthaltenen Enzyme inaktiviert, doch verbleiben die Proteine weitgehend in

ihrer ursprünglichen Form und behalten ihre funktionellen Eigenschaften unverändert bei, da sie nicht in direktem Wasserkontakt treten, durch das die Proteine in ihren natürlichen Eigenschaften geschädigt würden.

Nun werden die Flocken gezielt einem Entölungsprozeß unterzogen, bei dem ein Lösemittel eingesetzt wird, vorzugsweise Hexan, mit dem eine Extraktion der in den scheibchenförmigen Flocken enthaltener Lipide möglich ist. Auch ist es möglich alternativ zu Hexan, Ethanol, technisches Hexan, Pentan, Heptan oder überkritisches CO<sub>2</sub> zu verwenden. Ebenso kann die Entölung mit vorstehenden Lösemitteln mit einer mechanischen Ölabtrennung in Form von Pressen oder mit einer Entölung mit Ethanol-Wasser-Gemischen unter Anwendung von Zentrifugaltechniken kombiniert werden.

Insbesondere betreffen die extrahierten Lipide auch sämtliche in den Lupinensamen enthaltenen lipophile Alkaloide, die im Wege der Entölung isoliert werden können, so daß in den hexannassen, scheibchenförmigen Flocken lediglich lipophobe Alkaloide als Bitterstoffe vorhanden sind, die es gilt, in einem nachfolgenden Entbitterungsprozeß zu extrahieren. Die auf die vorstehende Weise entölten und desolventisierten Flocken weisen vorzugsweise einen Ölgehalt auf, der kleiner 2%, vorzugsweise kleiner 1% von der Trockensubstanz ist. Die Desolventisierung erfolgt vorzugsweise wasserfrei mit einem überhitzten Lösemittel, bspw. Hexan. Grundsätzlich sind jedoch auch beliebig andere Desolventisierungsmethoden anwendbar. Vorzugsweise wird das hexannasse Mehl schonend, beispielsweise mit überkritischen Hexan, entbenziniert.

Zur Entbitterung werden die entbenzinierten, lipidreduzierten, scheibchenförmigen Flocken einem wässrigen Fraktionierungsprozeß unterzogen. Auch ist es möglich zu den lipidreduzierten Flocken Anteile von Schalen zu mischen, die in einem vorgeschalteten Mahlschritt auf Korngrößen kleiner 5 mm reduziert worden sind. Der Entbitterungsprozeß setzt sich im wesentlichen aus zwei Prozeßstufen zusammen:



Zunächst werden die entölten Flocken, gegebenenfalls zusammen mit Schalenanteilen, in ein wässrig saures Medium eingebracht, in dem sich alljene Substanzen lösen, die in den Flocken enthalten sind und im sauren Bereich gelöst werden können. Als Resultat wird ein wässrig saures Extrakt, das insbesondere die Alkaloide enthält, sowie ein sauer unlösliches, entbittertes Raffinat, im wesentlichen bestehend aus Flockensubstanz, erhalten.

Die auf diese Weise extrahierten Flocken, die auch als Mehl bezeichnet werden, können einer weiteren, nachfolgenden Extraktion mit dem Ziel einer Gewinnung von Proteinisolaten bzw. -konzentraten unterzogen werden. Auch bei der nachfolgenden Extraktion sind wässrige Systeme involviert, die in mehreren Stufen hintereinander geschaltet werden können. Eine Trennung zwischen der festen und flüssigen Phase kann mit Hilfe der Dekantation erfolgen, mit der man als Produkt den Proteinextrakt sowie proteinabgereicherte bzw. deren Kompartimente erhält, wobei sich in der übriggebliebenen Flockensubstanz der darin verbleibende Proteinanteil mit Hilfe bestimmter Verfahrensbedingungen, wie beispielsweise pH-Wert, Extraktionszeiten sowie Temperaturen, steuern läßt.

Auch ist es möglich ein Produkt aus dem wäßrigen sauren Extrakt zu erhalten, das im Rahmen einer Feinstoffabtrennung per Separator gewonnen werden kann.

Da der erste Verfahrensschritt mehrstufig in Art einer Kaskade ausgebildet ist, die eine Vielzahl hintereinander geschaltete wässrig saure Prozeßstufen vorsieht, wird die Feinstoffabtrennung frühestens nach Durchlauf der ersten Prozeßstufe vorgenommen. Hierbei wird in einer Prozeßstufe zur Einstellung eines Verhältnisses zwischen sauerunlöslichem Raffinat und wäßrigem Extrakt von kleiner als 10:1 ein Teil des wäßrigen Extraktes der unmittelbar darauffolgenden Prozeßstufe zugemischt.

Auch ist es möglich ein Verhältnis zwischen sauerunlöslichem Raffinat und wäßrigem Extrakt von größer als 10:1 einzustellen, indem innerhalb einer unmittelbar folgenden Prozeßstufe ein Teil des wäßrigen Extraktes ausgeschleust wird.

Das dabei erhältliche Produkt weist somit einen Trockensubstanzgehalt von wenigstens 12%, vorzugsweise größer 16%, einen Proteingehalt in der Trockensubstanz

von größer 70%, vorzugsweise größer 85% und einen Alkaloidgehalt von kleiner 0,5% vorzugsweise 0,1% in der Trockensubstanz auf. Ferner enthält das Produkt Ballaststoffe, die nach oder während einer Trocknungsphase nach Partikelgrößen in mindestens 2, vorzugsweise 3 Fraktionen fraktioniert werden.

Wird das sauerunlösliche Raffinat, das nach der ersten Verfahrensstufe erhalten wird, in ein wässrig alkalisches Medium eingebracht, in dem all jene Stoffe gelöst werden, die im alkalischen Bereich, d.h. bei pH-Werten über 7,5 in Lösung gehen, so entsteht als Endresultat, das unmittelbar nach dem zweiten Prozeßschritt vorliegt, ein alkaloidreduziertes Raffinat erhalten, das sowohl befreit ist von jeglichen lipophilen Alkaloiden sowie von im sauren Bereich löslichen Alkaloiden.

Das auch als Proteinquark bezeichnete alkaloidreduzierte Raffinat wird vorzugsweise getrocknet und weist nach der Trocknung bei einem pH-Wert von etwa 7 und bei einer Temperatur von 20-30°C eine Proteindispersibilität von 60 -90 % und ein Wasserbindungsvermögen von kleiner 2 g/g auf.

Ebenso kann der Proteinquark durch eine hydrothermische Behandlung zu einem Wasserbinder konfektioniert wird, wobei zur Trocknung des Proteinquarks eine Temperatur von mehr als 65 °C, vorzugsweise mehr als 85°C angewendet wird und der Wassergehalt zu Beginn der Trocknung bei weniger als 85%, vorzugsweise weniger als 75% liegt und das Wasserbindevermögen des zu erhaltenden Wasserbinders größer 4,0 g/g, vorzugsweise größer 5 g/g beträgt.

Das beschriebene Verfahren ist neben der Verarbeitung von Lupinensamen auch für andere protein- und öl- oder stärkehaltige Saaten einsetzbar, wie Raps, Leinsaat oder Leguminosen, insbesondere Sojabohnen, Erdnuß, Erbsen und Ackerbohnen.

#### **Kurze Beschreibung der Figuren**

Die Erfindung wird nachstehend ohne Beschränkung des allgemeinen Erfindungsgedankens anhand von Ausführungsbeispielen unter Bezugnahme auf die Zeichnungen exemplarisch. Es zeigen:

Fig. 1, 2 Prozeßschema zur Entölung und Entbitterung von alkaloidhaltigem Lupinensamen.

### **Kurze Beschreibung eines Ausführungsbeispiels**

In Fig. 1 sind schematisch die ersten 3 Prozeßschritte in Blockdarstellung dargestellt. Im ersten Prozeßschritt 100 werden die Lupinensamen vorbereitet, im zweiten Prozeßschritt 200 erfolgt die Entölung, im dritten Prozeßschritt 300 findet die Entbitterung statt.

Ausgangspunkt des Verfahrens ist der Rohstoff Lupinensamen, der im Rahmen einer Vorbehandlung zerkleinert und geschält wird. Die auf diese Weise vereinzelter Lupinensamen werden nachfolgend vorzugsweise im Rahmen eines Walzvorganges flockiert, d.h. die Lupinensamen werden zu Samenbruchstücken verpreßt, die typischerweise eine Scheibchendicke zwischen 300 und 400 µm aufweisen. Die für den Walzvorgang eingesetzte Flockierwalz wird gekühlt, um nicht zuletzt den Zerkleinerungsvorgang effektiver zu gestalten.

Nach der Zerkleinerung gelangen die Flocken in eine Wärmepfanne, in der sie einer indirekten Wärmebehandlung unterzogen werden. Durch diesen thermischen Wärmeeintrag werden einerseits zwar die saateigenen Enzyme inaktiviert, andererseits werden die nativen Eigenschaften der Proteine weitestgehend erhalten, wodurch spätere enzymatische Fettoxidationen, die zu ranzigen Geschmacks führen würden, ausgeschlossen werden können. Der in Flockenform gebrachte Lupinensamen, der überdies enzymatisch inaktiviert worden ist, wird nun einem nachfolgenden Entölungsprozeß 200 zugeführt, indem die Flocken Hexan als Lösemittel ausgesetzt werden, wodurch jegliche lipophile Stoffe, wie beispielsweise Triglycerine und Rohleithine, aber insbesondere lipophile Alkaloide, extrahiert werden können. Dies erfolgt typischerweise in einem Band- oder Karussellextrakteur. Die flüssige Phase wird einer Destillation unterzogen, in der zum einen das eingesetzte Lösemittel Hexan rückgewonnen wird und zur Wiederverwertung zur Verfügung steht, zum anderen

kann das extrahierte Rohöl R in einem nicht in der Figur dargestellten weiteren Raffinationsverfahren gereinigt werden. Unter Verwendung von Aceton können weiterhin die Rohlecithine weiter veredelt werden.

Die nach dem Extraktionsvorgang bei der Entölung 200 anfallenden hexannassen, entölten Flocken werden auf möglichst schonende Weise vom Lösemittel abgetrennt, d.h. desolventisiert. Hierbei ist es besonders wesentlich, daß die Proteinlöslichkeit soweit als technisch möglich erhalten bleibt bzw. gezielt verändert werden kann. Unter wasserarmen Bedingungen werden hierzu die hexannassen Flocken desolventisiert, beispielsweise unter Verwendung eines überhitzten Lösemittels.

Die auf diese Weise vorbehandelten, entölten flockenartigen Lupinensamen werden nun in einem Entbitterungsschritt 300 von jeglichen noch in den Lupinensamen enthaltenen Alkaloiden befreit. In an sich bekannter Weise erfolgt die Lupinenentbitterung mehrstufig in einem wässrigen Entbitterungsprozeß, in dem die Alkaloidextraktion kontinuierlich, quasi kontinuierlich oder absatzweise erfolgen kann, wie es in der Darstellung gemäß Fig. 1 gezeigt ist.

Zunächst werden die entölten Flocken in ein saures Medium eingebracht, in dem all jene Substanzen und insbesondere Alkaloide gelöst werden, die in einem sauren Medium löslich sind. Die auf diese Weise behandelten Flocken gelangen anschließend gemäß Fig. 2 zur Proteinextraktion 400, in der die Flocken beispielsweise wiederholt einem alkalischen Medium ausgesetzt werden, indem eine Fraktionierung zwischen Raffinat und Proteinextrakten erfolgt. Aus dem Proteinextrakt kann in sauren Medien eine Proteinfällung durchgeführt werden. Die bei der Proteinfällung anfallende Molke, deren pH-Wert dem sauren Medium zur Entbitterung der Lupinensamen im Rahmen der Entbitterungsstufe 300 entspricht, kann in einem geschlossenen Kreislauf dem Entbitterungsprozeß 300 wieder zugeführt werden.

Der proteinreduzierte Rückstand wird als Stoffstrom zur Ballaststoffaufbereitung zum Erhalt eines Raffinats im Bereich der Ballaststoffaufbereitung 600, in der die Flocken durch entsprechenden Säureeintrag neutralisiert und anschließend getrocknet. Zum

anderen kann der bei der Proteinfällung anfallende Proteinextrakt durch entsprechendes Neutralisieren unter Zugabe alkalischer Medien und nachfolgender Trocknung unmittelbar zum Proteinprodukt führen. Alternativ können Teile des Proteinextraktes im Prozeßschritt 500 durch entsprechende thermische Wärmebehandlung bzw. gezielte Applikation von Hochfrequenzfeldern in ihren funktionellen Eigenschaften modifiziert werden und auf diese Weise nach erfolgter Trocknung zu einem veredelten Proteinprodukt führen.

Neben dem Erhalt der Produkte des Raffinats, das den Ballaststoffen entspricht, sowie den Proteinprodukten, können dem Entbitterungsprozeß auch gezielt Bitterstoffextrakte abgewonnen werden, die im Rahmen einer Bitterextraktaufbereitung 700 beispielsweise als bitterstoffhaltiges Extrakt anfallen. Hierzu werden dem Entbitterungsprozeß 300 gezielt Bitterextrakte entnommen, die nach entsprechenden Behandlungsschritten, wie beispielsweise Feinstoffabtrennung, Neutralisierungs- und Eindampfvorgang zu dem Endprodukt führen.

Es besteht auch die Möglichkeit, dem bitterstoffhaltigen Extrakt mit den in Prozeßschritt 100 abgetrennten Schalen zu vermischen. Das so hergestellte, auf Schalen fixierte Extrakt kann anschließend getrocknet werden.

Der wesentliche Aspekt des vorgestellten erfindungsgemäßen Verfahrens zur Behandlung und Verarbeitung alkaloid-, öl- und proteinhaltiger Lupinensamen besteht darin, daß die im Rahmen des Entwicklungsprozesses sehr schlecht zu extrahierenden lipophilen Alkaloide bereits in einem vorgeschalteten Entölungsvorganges den Lupidsamen entzogen worden sind. Auf diese Weise kann weitgehend vollständig ausgeschlossen werden, daß in den am Ende des Verfahrens gewonnenen Produkten Alkaloide vorhanden sind. Ebenso trägt erfindungsgemäß die Zerkleinerung der Lupinensamen in Flockenform dazu bei, daß zum einen die in den Lupidsamen enthaltenen Bitterstoffe vollständig aus dem Samen entweichen können, zum anderen ist eine technisch leichte Trennbarkeit zwischen flüssiger und fester Phase leicht möglich. Zudem ist das Extrahierverhalten der Alkaloide in wäßrigen Systemen durch die Entfernung der lipophilen Saatbestandteile erheblich verbessert. Dies wirkt sich

insbesondere auf die notwendigen Verweilzeiten in den verschiedenen Extraktionsstufen aus.

**BEZUGSZEICHENLISTE**

100	Samenvorbehandlung, Flockierung, Inaktivierung
200	Entölung
300	Entbitterung
400	Proteingewinnung
500	Proteinveredlung
600	Raffinataufbereitung
700	Bitterstoffaufbereitung

## PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Behandlung und Verarbeitung alkaloid-, öl- und proteinhaltiger Lupinensamen zur Gewinnung von Produkten aus den Lupinensamen mittels gezielter Fraktionierung, wobei der zerkleinerte Lupinensamen mittels Eintrag eines Lösungsmittels entölt und der Rückstand unter Zusatz von Säure von im Sauren löslichen Stoffen, vorzugsweise von Alkaloiden, abgereichert wird, dadurch **gekennzeichnet**, daß die Lupinensamen in scheibchenförmige Flocken derart zerkleinert und/oder verformt werden, daß die Zerkleinerung der Pflanzensamen nach erfolgtem Vorbrechen der den Pflanzensamen enthaltenen geschälten oder ungeschälten Saat mittels einer gekühlten Flockierwalze durchgeführt wird, und durch indirekten Wärmeeintrag unter weitgehendem Ausschluß von Wasser erhitzt werden und nach der Entölung die Abreicherung von im Sauren löslichen Stoffen, vorzugsweise von Alkaloiden, der Flocken durch eine wäßrige Extraktion erfolgt, wobei ein alkaloidreduziertes Raffinat und ein wäßriges Extrakt erhalten werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch **gekennzeichnet**, daß die Zerkleinerung der Pflanzensamen nach erfolgtem Vorbrechen der den Pflanzensamen enthaltenen geschälten oder ungeschälten Saat mittels einer Flockierwalze durchgeführt wird, wobei die Flockierwalze gekühlt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch **gekennzeichnet**, daß die Lupinensamen vor der Zerkleinerung und/oder Verformung nach Form und Größe sortiert und nachfolgend geschält werden.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch **gekennzeichnet**, daß der Schälvorgang nach einem sogenannten Kaltverfahren erfolgt, bei dem die Lupinensamen halbiert und von den Schalen getrennt werden.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch **gekennzeichnet**, daß die Flockierwalz auf eine Temperatur gekühlt wird,



die unter der Denaturierungstemperatur der Lupinenproteine liegt, vorzugsweise unter 35°C.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch **gekennzeichnet**, daß die scheibchenförmigen Flocken eine Scheibchendicke von weniger 1 mm, vorzugsweise 200-400  $\mu\text{m}$  aufweisen.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch **gekennzeichnet**, daß der indirekte Wärmeeintrag mittels einer Wärmepfanne erfolgt.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch **gekennzeichnet**, daß durch den indirekten Wärmeeintrag saateigene Enzyme inaktiviert werden, wobei die Proteine ihre nativen Eigenschaften weitestgehend beibehalten.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch **gekennzeichnet**, daß bei der Entölung Ethanol als Lösemittel eingesetzt wird.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch **gekennzeichnet**, daß als Lösemittel zur Entölung der scheibchenförmigen Flocken technisches Hexan, Pentan, Hexan, Heptan oder überkritisches  $\text{CO}_2$  verwendet wird.

11. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, dadurch **gekennzeichnet**, daß die Entölung mit einer mechanischen Ölabtrennung mit Pressen oder mit einer Entölung mit Ethanol-Wasser-Gemischen unter Anwendung von Zentrifugaltechniken kombiniert wird.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch **gekennzeichnet**, daß die entölten scheibchenförmigen Flocken desolventisiert werden.
13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch **gekennzeichnet**, daß die Desolventisierung unter wasserarmen oder wasserfreien Bedingungen durchgeführt wird.
14. Verfahren nach Anspruch 12 oder 13, dadurch **gekennzeichnet**, daß die Desolventisierung mit einem überhitzten Lösemittel durchgeführt wird, das vorzugsweise Hexan oder technisches Hexan ist.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch **gekennzeichnet**, daß der indirekte Wärmeeintrag in die bereits entölten Flocken mittels einer Wärmepfanne erfolgt.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 15, dadurch **gekennzeichnet**, daß der Ölgehalt in den entölten und desolventisierten Flocken bezogen auf den Trockensubstanzgehalt kleiner 2%, vorzugsweise kleiner 1% beträgt.
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 16, dadurch **gekennzeichnet**, daß die entölten und desolventisierten Flocken einem Entbitterungsprozeß zugeführt werden, der folgende zwei Verfahrenstufen vorsieht:
- in einer ersten Verfahrensstufe werden die Flocken in ein wässrig saures Medium eingebracht zum Abtrennen von im sauren Medium löslichen Substanzen zum Erhalt eines wäßrigen sauren Extraktes sowie eines sauerunlöslichen Raffinates,
  - in einer zweiten Verfahrensstufe wird das sauerunlösliche Raffinat in ein wässrig alkalisches Medium eingebracht zum Erhalt von wäßrigen Extrakten sowie von alkalisch und sauerunlöslichen Raffinaten.

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 16, dadurch **gekennzeichnet**, daß den entölten und desolventisierten Flocken Schalen zugegeben werden, die zusammen mit den Flocken einem Entbitterungsprozeß zugeführt werden, der folgende zwei Verfahrenstufen vorsieht:

- in einer ersten Verfahrensstufe werden die Flocken mit den Schalen in ein wässrig saures Medium eingebracht zum Abtrennen von im sauren Medium löslichen Substanzen zum Erhalt eines wäßrigen sauren Extraktes sowie eines sauerunlöslichen Raffinates,
- in einer zweiten Verfahrensstufe wird das sauerunlösliche Raffinat in ein wässrig alkalisches Medium eingebracht zum Erhalt von wäßrigen Extrakten sowie von alkalisch und sauerunlöslichen Raffinaten.

19. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch **gekennzeichnet**, daß die Schalen vor Zugabe zu den Flocken gemahlen werden, vorzugsweise auf eine Partikelgröße kleiner 5 mm.

20. Verfahren nach einem der Ansprüche 17 bis 19, dadurch **gekennzeichnet**, daß das wässrig saure Medium in der ersten Verfahrensstufe eine Temperatur kleiner Raumtemperatur aufweist.

21. Verfahren nach einem der Ansprüche 17 bis 20, dadurch **gekennzeichnet**, daß die Abtrennung des wäßrigen Extraktes von dem sauerunlöslichen Raffinats zentrifugal mittels eines Dekantern durchgeführt wird, und daß der Dekanter gekühlt und im Bereich des Feststoffängers mit Wasser oder dem Extrakt gespült wird.

22. Verfahren nach Anspruch 17 oder 18, dadurch **gekennzeichnet**, daß im zweiten Verfahrensschritt die Temperatur bei der Extraktion im wäßrigen alkalischen Medium höher als Raumtemperatur ist, vorzugsweise zwischen 35 °C und 45 °C liegt.

23. Verfahren nach einem der Ansprüche 17 bis 22, dadurch **gekennzeichnet**, daß die erste Verfahrensstufe in einem mehrstufig, wässrig saurem Prozeß erfolgt, daß in einem Prozeßschritt zur Einstellung eines Verhältnisses zwischen sauerunlöslichem Raffinat und wäßrigem Extrakt von kleiner als 10:1 ein Teil des wäßrigen Extraktes des unmittelbar darauffolgenden Prozeßschrittes zugemischt wird.

24. Verfahren nach Anspruch 23, dadurch **gekennzeichnet**, daß zum Einstellen eines Verhältnisses zwischen sauerunlöslichem Raffinat und wäßrigem Extrakt von größer als 10:1 innerhalb des unmittelbar darauffolgenden Prozeßschrittes ein Teil dieses wäßrigen Extraktes ausgeschleust wird.

25. Verfahren nach einem der Ansprüche 17 bis 24, dadurch **gekennzeichnet**, daß zum Erhalt eines Produktes aus dem wäßrigen sauren Extrakt eine Feinstoffabtrennung per Seperator durchgeführt wird, so daß ein Produkt erhalten wird, das einen Trockensubstanzgehalt von wenigstens 10%, vorzugsweise größer 16% aufweist, einen Proteingehalt in der Trockensubstanz von größer 70%, vorzugsweise größer 85% und einen Alkaloidgehalt von kleiner 0,5% vorzugsweise 0,1% in der Trockensubstanz aufweist.

26. Verfahren nach Anspruch 25, dadurch **gekennzeichnet**, daß die Feinstoffabtrennung per Seperator innerhalb der ersten Verfahrensstufe stattfindet, die mehrere, wässrig saure Prozeßschritte umfaßt, und daß die Feinstoffabtrennung nach dem ersten oder einem diesem nachgeordneten Prozeßschritt erfolgt.

27. Verfahren nach einem der Ansprüche 17 bis 19, dadurch **gekennzeichnet**, daß der wäßrige Extraktionsprozeß einen geschlossenen Kreislauf aufweist, der folgende Prozeßstufen vorsieht:

- die entölten Flocken werden bei einem pH-Wert von ca. 3,5 - 5,5 zur Abscheidung von im Säuren löslichen Stoffen, vorzugsweise von Alkaloiden in Wasser suspendiert,
- zur Proteingewinnung werden die suspendierten Flocken, der sogenannte Proteinextrakt, mit einer Lauge bei einem pH-Wert zwischen 7,0 - 8,5 vermengt,
- die Suspension wird mittels eines Dekanters in Raffinat und Proteinextrakt getrennt,
- dem Proteinextrakt wird wieder ein saures Medium zugeführt, so daß eine Fraktionierung von Molke und Proteinquark erhalten wird, und
- die Molke wird vollständig wieder den vorextrahierten Flocken bei einem pH- Wert von ca. 3,5 - 5,5 zugeführt.

28. Verfahren nach Anspruch 27,  
dadurch **gekennzeichnet**, daß die Proteingewinnung in mehreren pH-Stufen erfolgt und so eine Proteinfractionierung stattfindet.

29. Verfahren nach einem der Ansprüche 27 und 28,  
dadurch **gekennzeichnet**, daß das Raffinat einen Proteingehalt kleiner 20% in Trockensubstanz aufweist und der Ballaststoffgehalt größer 60% vorzugsweise 70% und der Gehalt an löslichen Kohlenhydraten unter 5 % vorzugsweise unter 1% beträgt.

30. Verfahren nach Anspruch 27,  
dadurch **gekennzeichnet**, die Trennung von Molke und Proteinquark, der mehr als 85 % Protein in der Trockensubstanz, vorzugsweise mehr als 90 % Protein in der Trockensubstanz aufweist, mittels eines Dekanters erfolgt.

31. Verfahren nach Anspruch 30,  
dadurch **gekennzeichnet**, daß die gewonnene Molke mit einem Separator nachgeklärt wird, anschließend thermisch behandelt und danach ein zweites mal in einem Separator geklärt wird.

32. Verfahren nach Anspruch 31,  
dadurch **gekennzeichnet**, daß die zweifach geklärte Molke dem Prozeß wieder zugeführt wird, wobei der gewonnene Feststoff bei der ersten Separation im Proteinstrang weiterverarbeitet wird und der bei der zweiten Separation gewonnene Feststoff ausgeschleust wird.
33. Verfahren nach Anspruch 27,  
dadurch **gekennzeichnet**, daß das Raffinat nach oder während einer Trocknungsphase nach Partikelgrößen in mindestens 2, vorzugsweise 3 Fraktionen fraktioniert wird.
34. Verfahren nach Anspruch 27,  
dadurch **gekennzeichnet**, daß der Proteinquark nach Trocknung bei pH-Wert von etwa 7 und einer Temperatur von 20-30°C eine Proteindispersibilität (PDI = Protein Dispersibility Index) von 60-90% und ein Wasserbindungsvermögen von kleiner 2 g/g aufweist.
35. Verfahren nach Anspruch 27, 28, 30 und 32,  
dadurch **gekennzeichnet**, daß der Proteinquark durch eine hydrothermische Behandlung zu einem Wasserbinder konfektioniert wird, wobei zur Trocknung des Proteinquarks eine Temperatur von mehr als 65 °C, vorzugsweise mehr als 85°C angewendet wird und der Wassergehalt zu Beginn der Trocknung bei weniger als 85%, vorzugsweise weniger als 75% liegt und das Wasserbindevermögen des erhaltenen Wasserbinders größer 4,0 g/g, vorzugsweise größer 5,0 g/g beträgt.
36. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 35,  
dadurch **gekennzeichnet**, daß aus Ballaststoffen und den gewonnenen Proteinisolate Mischungen hergestellt werden, die einen Proteingehalt zwischen 20 und 70 %, einen Ballaststoffgehalt zwischen 30 und 80 % aufweisen und ein Wasserbindevermögen größer 5 g/g, vorzugsweise größer 7 g/g aufweisen.

37. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 36, dadurch **gekennzeichnet**, daß die vor der Entölung abgetrennten Schalen mit dem bei pH-Werten von 3,5 bis 5,5 extrahierten alkaloidhaltigen wässrigem Extrakt vermischt und getrocknet werden.

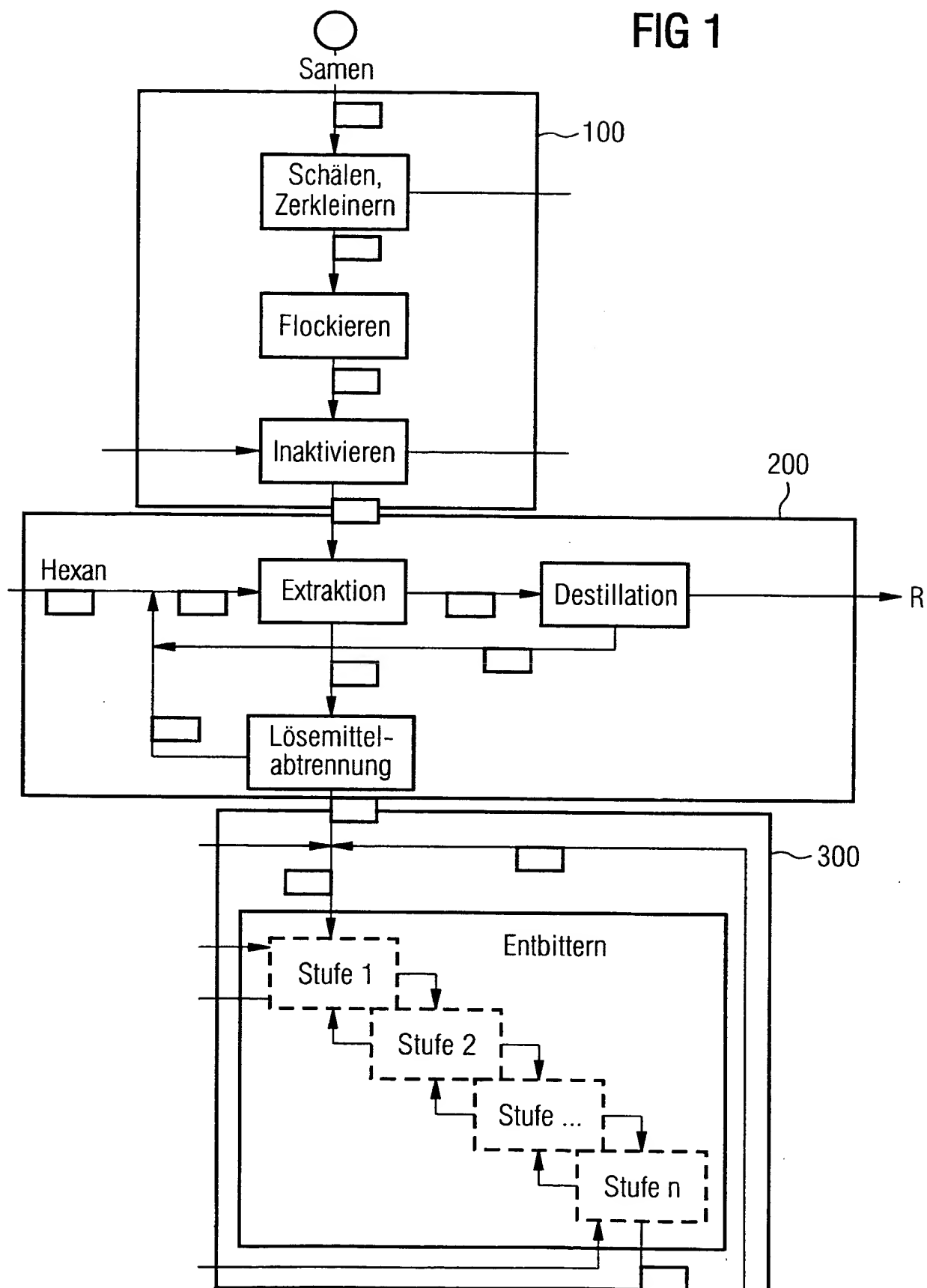
38. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 37, dadurch **gekennzeichnet**, daß in diesem Verfahren anstelle Lupinen auch andere protein- und öl- oder stärkehaltige Saaten eingesetzt werden, wie Raps, Leinsaat oder Leguminosen, insbesondere Sojabohnen, Erdnuß, Erbsen und Ackerbohnen.





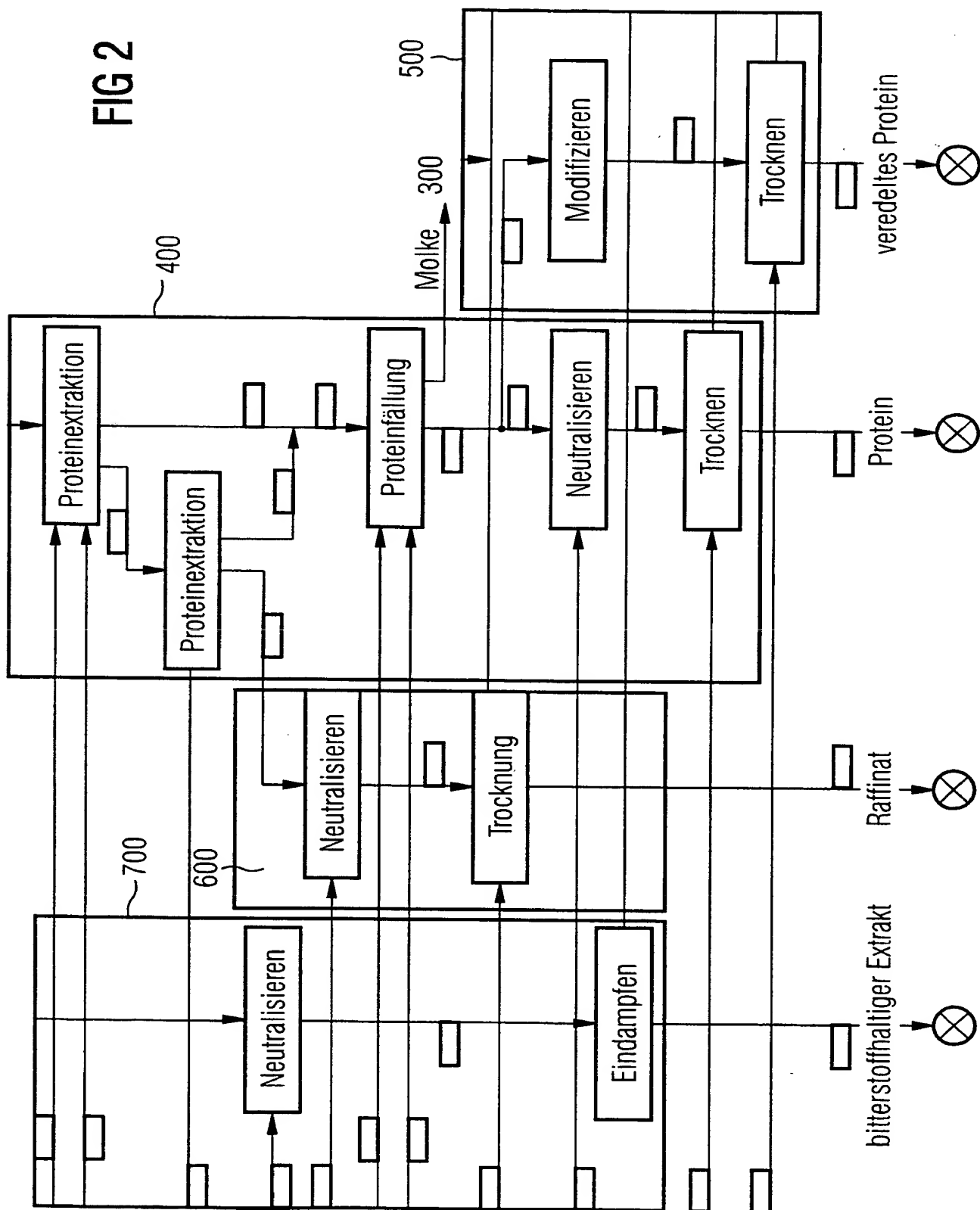
1/2

FIG 1





**FIG 2**





# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/02069

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A23L1/211 A23J1/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A23L A23J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 97 12524 A (MITTEX ANLAGENBAU GMBH ;FRAUNHOFER GES FORSCHUNG (DE); JAEGGLE WOL) 10 April 1997 (1997-04-10) cited in the application claims	1-38
A	TAHA F S ET AL: "Unconventional protein sources. I. Lupinus albus" AGRICULTURAL AND BIOLOGICAL CHEMISTRY, JP, JAPAN SOC. FOR BIOSCIENCE, BIOTECHNOLOGY AND AGROCHEM. TOKYO, vol. 46, no. 11, 1982, pages 2625-2629, XP002092195 ISSN: 0002-1369 the whole document	1

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 July 2000

Date of mailing of the international search report

25/07/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lepretre, F

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/02069

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 212 882 A (WOLVERINE CORP) 4 March 1987 (1987-03-04) the whole document ---	1
A	HEIMANN M: "Flaking mill theory and operation" OIL MILL GAZETTEER,US,HOUSTON, TX, vol. 101, no. 5, November 1995 (1995-11), pages 32-37, XP002093358 ISSN: 0030-1442 the whole document ---	1
A	SNYDER ET AL: "Soybean Utilization" US,NEW YORK, VAN NOSTRAND REINHOLD, 1987, pages 82-85, XP002092199 page 82 -page 85 ---	1
A	SMITH A K ET AL: "Soybeans. chemistry and technology" SOYBEANS, CHEMISTRY AND TECHNOLOGY,US,WESTPORT, CONNECTICUT, AVI PUBL. COMP, vol. 1, 1972, pages 97-98, XP002092198 page 97 -page 98 ---	1
A	ORTIZ J G F ET AL: "Extraction of alkaloids and oil from bitter lupin seed" JOURNAL OF THE AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY,US,AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY, CHAMPAIGN, vol. 59, no. 5, 1 May 1982 (1982-05-01), pages 241-244, XP002092196 ISSN: 0003-021X the whole document ---	1
A	STAHL E ET AL: "Extraktion von Lupineöl mit überkritischem Kohlendioxid" FETTE, SEIFEN, ANSTRICHMITTEL,DE,INDUSTRIEVERLAG VON HERNHAUSSEN KG. HAMBURG, vol. 83, no. 12, 1981, pages 472-474, XP002092197 page 472 ---	1
A	WO 83 00419 A (MITTEX AG) 17 February 1983 (1983-02-17) cited in the application claim 1 ---	1-38
A	EP 0 441 672 A (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE ;UNIV LANGUEDOC (FR)) 14 August 1991 (1991-08-14) claims 1-7; example 1 ---	1-38
	-/--	

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No

PCT/EP 00/02069

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 29 08 320 A (FRANZ KIRCHFELD GMBH KG) 4 September 1980 (1980-09-04) the whole document -----	1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/02069

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9712524	A	10-04-1997	AT 192283 T	15-05-2000
			AU 717831 B	06-04-2000
			AU 7619596 A	28-04-1997
			DE 19640992 A	10-04-1997
			DE 19680849 D	12-05-1999
			DE 59605147 D	08-06-2000
			EP 0859553 A	26-08-1998
EP 0212882	A	04-03-1987	JP 1927280 C	25-04-1995
			JP 6057323 B	03-08-1994
			JP 62033553 A	13-02-1987
WO 8300419	A	17-02-1983	DE 3131207 A	17-02-1983
			DE 3201378 A	11-08-1983
			DE 3219245 A	24-11-1983
			AT 19925 T	15-06-1986
			AU 8765482 A	22-02-1983
			DE 3271366 D	03-07-1986
			EP 0084547 A	03-08-1983
			JP 7067379 B	26-07-1995
			JP 58501207 A	28-07-1983
			US 4576820 A	18-03-1986
			US 4994272 A	19-02-1991
EP 0441672	A	14-08-1991	FR 2657539 A	02-08-1991
DE 2908320	A	04-09-1980	NONE	



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/02069

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 7 A23L1/211 A23J1/14

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 A23L A23J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 97 12524 A (MITTEX ANLAGENBAU GMBH ; FRAUNHOFER GES FORSCHUNG (DE); JAEGGLE WOL) 10. April 1997 (1997-04-10) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche ---	1-38
A	TAHA F S ET AL: "Unconventional protein sources. I. Lupinus albus" AGRICULTURAL AND BIOLOGICAL CHEMISTRY, JP, JAPAN SOC. FOR BIOSCIENCE, BIOTECHNOLOGY AND AGROCHEM. TOKYO, Bd. 46, Nr. 11, 1982, Seiten 2625-2629, XP002092195 ISSN: 0002-1369 das ganze Dokument --- -/-	1



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

12. Juli 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

25/07/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Lepretre, F

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 212 882 A (WOLVERINE CORP) 4. März 1987 (1987-03-04) das ganze Dokument ---	1
A	HEIMANN M: "Flaking mill theory and operation" OIL MILL GAZETTEER,US,HOUSTON, TX, Bd. 101, Nr. 5, November 1995 (1995-11), Seiten 32-37, XP002093358 ISSN: 0030-1442 das ganze Dokument ---	1
A	SNYDER ET AL: "Soybean Utilization" US,NEW YORK, VAN NOSTRAND REINHOLD, 1987, Seiten 82-85, XP002092199 Seite 82 -Seite 85 ---	1
A	SMITH A K ET AL: "Soybeans. chemistry and technology" SOYBEANS, CHEMISTRY AND TECHNOLOGY,US,WESTPORT, CONNECTICUT, AVI PUBL. COMP, Bd. 1, 1972, Seiten 97-98, XP002092198 Seite 97 -Seite 98 ---	1
A	ORTIZ J G F ET AL: "Extraction of alkaloids and oil from bitter lupin seed" JOURNAL OF THE AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY,US,AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY, CHAMPAIGN, Bd. 59, Nr. 5, 1. Mai 1982 (1982-05-01), Seiten 241-244, XP002092196 ISSN: 0003-021X das ganze Dokument ---	1
A	STAHL E ET AL: "Extraktion von Lupineöl mit überkritischem Kohlendioxid" FETTE, SEIFEN, ANSTRICHMITTEL,DE,INDUSTRIEVERLAG VON HERNHAUSSEN KG. HAMBURG, Bd. 83, Nr. 12, 1981, Seiten 472-474, XP002092197 Seite 472 ---	1
A	WO 83 00419 A (MITTEX AG) 17. Februar 1983 (1983-02-17) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1 ---	1-38
A	EP 0 441 672 A (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE ;UNIV LANGUEDOC (FR)) 14. August 1991 (1991-08-14) Ansprüche 1-7; Beispiel 1 ---	1-38
	---	

-/--

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/02069

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>DE 29 08 320 A (FRANZ KIRCHFELD GMBH KG)</p> <p>4. September 1980 (1980-09-04)</p> <p>das ganze Dokument</p> <p>-----</p>	1

# INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/02069

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9712524 A	10-04-1997	AT 192283 T	15-05-2000
		AU 717831 B	06-04-2000
		AU 7619596 A	28-04-1997
		DE 19640992 A	10-04-1997
		DE 19680849 D	12-05-1999
		DE 59605147 D	08-06-2000
		EP 0859553 A	26-08-1998
EP 0212882 A	04-03-1987	JP 1927280 C	25-04-1995
		JP 6057323 B	03-08-1994
		JP 62033553 A	13-02-1987
WO 8300419 A	17-02-1983	DE 3131207 A	17-02-1983
		DE 3201378 A	11-08-1983
		DE 3219245 A	24-11-1983
		AT 19925 T	15-06-1986
		AU 8765482 A	22-02-1983
		DE 3271366 D	03-07-1986
		EP 0084547 A	03-08-1983
		JP 7067379 B	26-07-1995
		JP 58501207 A	28-07-1983
		US 4576820 A	18-03-1986
		US 4994272 A	19-02-1991
EP 0441672 A	14-08-1991	FR 2657539 A	02-08-1991
DE 2908320 A	04-09-1980	KEINE	

# Flaking Mill Theory and Operation

By

MARK HEIMANN, Roskamp Champion,  
Division of California Pellet Mill Company  
Waterloo, Iowa

P.D.	1995	6
P.	32-37	

*This technical article is the first of a two-part presentation on flaking mill operation and roll management. The second part will encompass flaking roll management and appear in the December issue.*

The primary purpose of seed preparation in the oilseed extraction industry is to improve the efficiency of the extraction process. This may mean recovering a higher percentage of the oil (reducing residual oil content of the meal) or increasing the speed at which the extraction process occurs (increasing capacity).

## INCREASING SURFACE AREA

Flaking, in its simplest form, is converting a relatively granular bit of material into a thin flake. The flake will have four to six times the surface area of the initial granular bit.

While this may not seem a remarkable increase in surface area, consider the increase in the surface to volume ratio. In the case of a sphere, the relationship of surface area to volume is clearly defined as 50:1, a worst case for a flake with an equivalent reduction from 1/8" bit to .010" flake is 200:1.

In other words, there is a tremendous increase in the amount of surface area exposed to conditioning and to the solvent.

## REDUCING DISTANCE/MATERIAL THICKNESS

In addition to an increase in the surface area, there is a marked decrease in the distance between the interior

and the surface of the particles. Again considering the example cited above, solvent, moisture or heat would have to travel .0625" through a 1/8" particle to completely saturate the product.

If the same particle were flaked to 0.10" the maximum distance through the same bit would be .005" or less by a factor of more than 12:1.

This reduction in distance means quicker and more uniform conditioning, better solvent percolation through the individual flakes and better draining of the solvent from the spent flakes. In fact, an approximation of the extraction efficiency (residual oil content) can be determined by:

$$\log \frac{Q}{Q_0} = 0.0911 - \frac{4.286 D t}{(2L)^2}$$

$Q$  - Quantity of oil in seed per unit weight after extraction

$Q_0$  - Quantity of oil in seed per unit weight before extraction

$D$  - Coefficient of diffusion at a given temperature

$t$  - Extraction time

$L$  - Flake Thickness

## RUPTURE OF OIL BEARING CELLS

In the process of flaking the prepared seed, some of the oil bearing cells will be ruptured. In order to truly achieve a high level of ruptured cells, conditioning is critical to adequately prepare the cell walls for rupture, and the rolls must be correctly operated.

Maximum rupture of oil bearing cell walls can only be achieved at high pressures (thin flakes) and through the use of differential roll speeds.



Hammers  
Screens  
Hammermill  
Replacement Parts

**R. W. MFG. CO.**  
1506 SOUTH WOOD  
STUTTGART, ARKANSAS 72160

Rubber Balls  
Rubber Sleeves  
Screen Frames  
Nylon Sleeves

Watts 1-800-866-6455 501-673-7226

Differential roll speeds impart a shearing action that stretches the product being flaked in addition to the high compressive forces. This combination of compression and shearing is necessary to achieve any notable level of cell wall disintegration.

The same action that will rupture oil bearing cells will also rupture the gossypol glands of cottonseed. Gossypol (gossypium phenol, a biologically active terpenoid) can only be bound (chemically bound to protein in the cottonseed) if the gossypol bearing glands are ruptured.

Flaking a poorly conditioned seed with low pressure and no differential will result in few gossypol glands being ruptured, thus little of the gossypol can be bound. To some degree, further process can compensate for poor flaking results.

The use of an expander, the action in a screw press or even subsequent processing of the meal (pelleting, extrusion) can accomplish the rupture of the gossypol glands and permit the chemical binding of the gossypol and other pigments that naturally occur in cottonseed.

### Flaking Mill Design Consideration

The single most important factor in flaking mill design is maintaining the relative position between the two rolls. In order to positively fix these rolls under normal and abnormal operating conditions, the flaking mill frame and roll closure mechanism must be extremely robust.

A good indication of flaking mill design is a simple comparison of the weight of the mill frame with the weight of the rolls.

If the basic structure of the mill is less than one third of the total mill weight, serious doubts must be considered. Without a firm foundation on which to build a machine, the performance of even the highest quality rolls and bearings will be seriously compromised.

### FLAKING ROLLS

Flaking rolls are large in diameter and usually manufactured from a variety of cast iron grades (chilled cast, alloy, nodular iron) with alloy steel journals pressed in the roll ends. Various roll compounds are offered to combine such characteristics as toughness, wear resistance, mechanical strength, resistance to spalling, and thermal properties.

Roll metallurgy has improved significantly in the past five to ten years with many superior "indefinite chill" rolls available today from a number of roll manufacturers. Both static castings and centrifugal castings are available as well.

Flaking rolls will generally be large diameter, from 18" up to about 31" (450mm to 800mm). Larger diameter rolls are favored for their improved nip angle and higher capacity.

In addition, larger diameter rolls will hold the product in the nip longer, offering a lower speed of deformation and reduced power requirements. As roll diameter increases, the separating forces between the rolls decrease when all other factors are held constant.

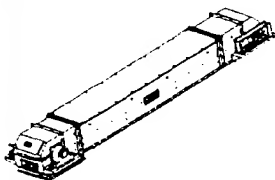
Flaking mills equipped with large diameter rolls are more efficient and provide more consistent flake quality than mills with small diameter rolls accomplishing a similar task.

Larger diameter rolls also permit greater roll lengths.

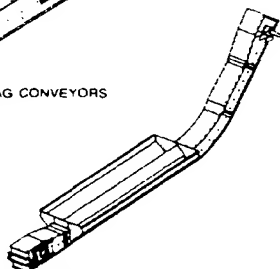
# Riley

Equipment, Inc.

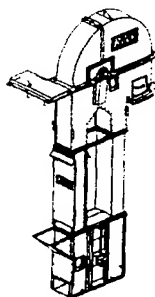
## Quality Equipment Built to Last



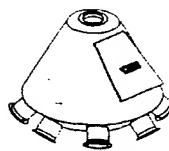
SUR-FLO DRAG CONVEYORS



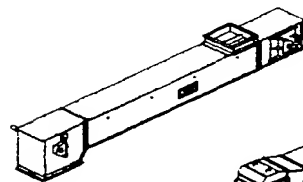
CURVED INCLINE DRAG CONVEYORS



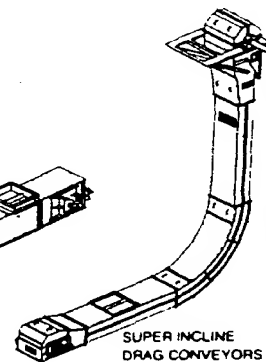
BUCKET ELEVATORS



DISTRIBUTORS



EASY-FLO DRAG CONVEYORS



SUPER INCLINE DRAG CONVEYORS

### Custom Equipment Available

GALVANIZED

PAINTED

STAINLESS

2825 Old Decker Road  
P.O. Box 435  
Vincennes IN 47591

# Riley

Equipment, Inc.

Phone 812-886-5500  
Fax 812-886-5515

increasing the capacity of a single machine. Generally speaking, a flaking roll length should be no more than two times the roll diameter. Beyond this, deflection in the roll can become a problem.

As rolls become larger and longer, changes due to roll temperatures will be more pronounced. As rolls heat up during operation, the diameter and length will increase. Increase in roll length is easily accommodated with a fixed expansion bearing system.

One end of the roll is mounted in a fixed position in the mill frame, and the other is mounted in an expansion bearing that has the ability to move laterally as the roll heats up and cools down.

Changes in diameter due to the temperature changes as well must be addressed by maintaining a uniform feed along with full length of the barrel.

It is also necessary to bring a large roll up to full capacity more slowly, allowing the entire roll to come up to normal operating temperatures. Uneven heating of the roll, particularly in the roll center, may be encountered if a large roll is pushed too quickly because the roll ends give up heat more quickly (more radiating surface, heat to the shafts, etc.) the center of the roll.

Cycling roll pressure off and on during the warm up period will allow a roll to find a normal operating position and reduce somewhat the tendency to concentrate work in a specific area of the roll. Left unchecked this condition can cause a cold roll to heat very quickly in a small area; this uneven heating can lead to roll fractures due to thermal shock in extreme cases.

Because large diameter rolls are more subject to dimensional changes due to heat, they are more prone to the phenomenon of hot spots. A hot spot is a localized high temperature on the roll face usually created by uneven feed.

With the increase in roll temperature, the gap is reduced in a small area of the roll, resulting in more work concentrated in that spot. More work produces more heat, which further increases the roll diameter. Left unchecked, this condition can lead to sheeting of flakes, roll spalling, and even a potential for a fire.

#### ROLL SPEEDS AND ROLL SPEED DIFFERENTIALS

Larger diameter rolls can be operated at higher speeds with fewer detrimental effects. Small diameter rolls may run with peripheral speeds of 1,000 to 1,750 feet/minute, larger rolls can easily run up to 2,400 feet/minute. Lower speeds (and larger diameters) are more efficient by reducing product slippage in the roll nip; fewer fines and less frictional heating result. Lower speeds will produce somewhat lower capacities as there is less working surface of the roll presented in a given time.

High oil content materials (i.e. corn germ, copra) may require lower roll speeds to insure efficient action at the roll nip.

Higher roll speeds present more working surface and permit a machine to process at higher capacity. Higher roll speeds do not increase the efficiency of the operation, and increased horsepower may be required to take full advantage of the roll capacity available. Higher roll speeds will increase product slippage in the roll nip and may produce more fines and increased directional heating.

These effects will be lessened by the use of larger diameter rolls. Every effort should be made to operate flaking rolls at the lowest speed that will effectively maintain the capacity required.

As mentioned earlier, roll speed differentials are beneficial in terms of rupturing the oil bearing cells as well as the gossypol glands in cottonseed. Higher roll speed differentials can create unwanted fines when flaking some high friable products, such as cottonseed. As a result, differential ratios of less than five per cent are normally selected when processing those types of products.

In addition to improving cell rupture, differential roll speeds will promote a self-dressing action of the rolls. Minor imperfections in the roll facet(s) will be corrected by normal operation of the mill. The material(s) being processed becomes a lapping compound and continuously maintains the working surface of the roll.

The need for major corrective actions, such as full face roll grinding, are significantly reduced resulting in longer life of the flaking roll with less intensive maintenance required.

#### MAINTAINING ROLL POSITION

Two roll alignment factors must be rigorously maintained in order to realize maximum flaking mill performance. These two alignments are roll parallel and roll tram.

*Roll parallel* refers to maintaining a uniform distance between the rolls end to end. Roll parallel can be verified by checking flake thickness samples from end to end on the roll.

**Phelps**

**Hydraulic  
Truck Dumpers  
To Fit All  
Applications**

LENGTHS  
25' TO 70'  
CAPACITIES  
TO 75 TONS  
PIT OR  
PITLESS  
SCALE OR  
NON-SCALE

**Phelps**  
1700 East Ninth Street  
Post Office Box 1093  
Little Rock, Arkansas 72203  
Area Code 501/375-1141

Temperatures must be consistent along the full length of the roll to allow the rolls to operate continuously in parallel. Additionally, the mill structure must be rigid enough to positively hold the rolls under the most demanding operating conditions.

Some means of controlling the flaking roll pressure from end to end must be provided to insure the rolls will operate in a parallel fashion. While older units often relied on gravity, or mechanical systems (screws or wedges), modern flaking mills will be equipped with hydraulic cylinders on each end of the roll. With a well designed control system, flaking roll pressure can be instantly switched on or off, and pressures can be adjusted from end to end on the rolls.

If the load placed on a flaking mill exceeds the design capacity of the mill or the rolls, deflection of the rolls may result. Thick flakes in the center of a roll may be the product of excessive loads, or may be due simply to normal wear. Excessive loads will often be accompanied by peculiar thermal loading of the rolls, often demonstrated as hot spots.

For best results, flaking mills must be operated within the design parameters of capacity, horsepower, and flaking pressures.

*Roll tram* is the relationship of the two rolls in a horizontal plane. If rolls are not in tram, it is impossible to make a parallel adjustment of the rolls. Roll wear will be irregular, roll shaft bearings will be subject to abnormal thrust loads, and uniform flake results will be unobtainable. Roll tram may be built into a flaking mill, or may be adjustable by means of tramming or pivot pin.

#### ROLL FEEDERS

Best flaking mill performance (and extraction results) can only be realized if the feed is presented to the mill in a uniform, even manner. Flaking rolls will attempt to process 100 per cent of the feed stream 100 per cent of the time, which means uneven or surging feed will produce alternating cycles of instantaneous high feed and starved rolls.

High feed rates will produce undesirable roll separating forces and thick flakes, and high loads on the bearings and drives. Low feed rates will not adequately fill the rolls and can result in metal-to-metal running of the rolls, with spalling and pitting as a result.

Some type of feeder must be provided to eliminate these concerns.

The two most common types of feeders employed on flaking mills are roll feeders and vibratory feeders (vibrating pan feeders). *Roll feeders* consist of a slow turning roll and an adjustable feed gate. Feed rate is most effectively controlled by adjusting the position of the feed gate.

Changing the speed of the feeder roll has little effect on the feed rate when cracked and conditioned seed is being processed. Roll feeders are simple, rugged, and very dependable.

Roll feeders do not integrate with process controls as well as vibratory feeders since the relationship of the feed gate adjustment and the feed rate is not necessarily linear.

*Vibratory feeders* employ a vibrating pan or tray to convey the material from a feed hopper to the rolls. The feed rate in a vibrating feeder is controlled by adjusting

# STOP! Hexane Leaks.

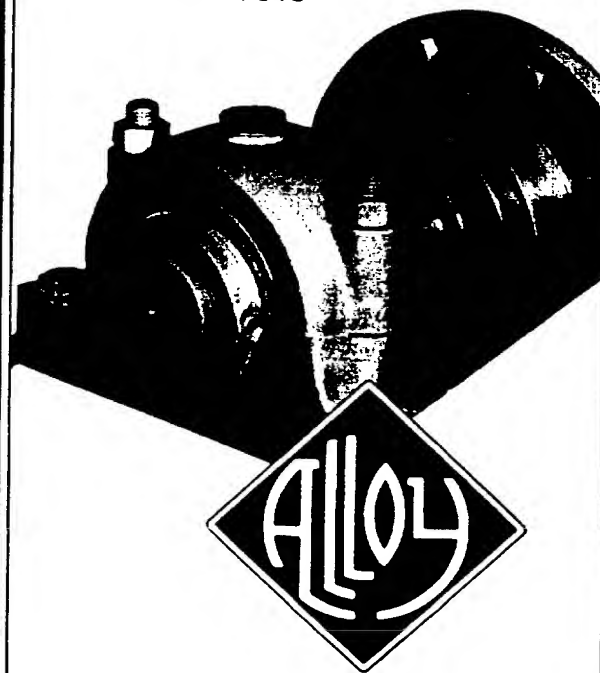
**Increase Safety, Reduce  
Maintenance Cost.**

Replace Stuffing Boxes with  
ALLOY'S mechanical seal.  
Field tested and proven on  
SPENT FLAKE, BULK LOADERS,  
PICKER SHAFTS, ROCKER ARMS,  
and more. Easy to install and  
maintain.

**CALL ALLOY**

**1-800-328-8408**

**612/881-7515**



**ALLOY HARDFACING AND  
ENGINEERING CO., INC.**

1201 Clover Drive South  
Minneapolis, MN 55420



the amplitude (distance the pan travels through each stroke) or frequency (number of strokes per second) of the moving pan.

Vibratory feeders may permit more precise control of feed rates and offer greater flexibility in terms of feed distribution within the feeder. Vibratory feeders are well suited to integration with automated process controls, with mA controllers standardly available.

However, any process control that changes feed rate without a corresponding change in flaking pressure will produce flakes of varying thickness. Vibratory feeders may require more maintenance long term due to their more sophisticated electromagnetic drives and springs, and to the electronic control packages.

Other types of feeders, such as screw devices, rotary pocket feeders, and simple slide gates or wires, are not generally acceptable for flaking mill use due to their lack of precise control over the feed rate and distribution.

### Flaking Mill Performance And Operation

In order to obtain the best possible performance from any flaking mill, a number of factors must be kept under control. These include, but are not limited to, preparation of the seed, proper feeding of the rolls, proper maintenance of the rolls, and proper maintenance of the mill overall.

#### PROPER PREPARATION OF THE SEED IS ESSENTIAL

To achieve the best flaking mill performance, best extraction results, and lowest processing costs per ton, the seed must be properly prepared for the flaking operation. Ideally, all large seeds would be broken into bits no larger

than 3/16" to 1/4" (four mm to six mm), reducing the particle size and increasing the surface area of the seed.

Smaller bits require less horsepower to flake, and can be processed at higher rates than larger pieces of the same material.

Cracking seeds before flaking also permits removing a portion of the hull, further increasing flaking mill capacity (more seed and less extraneous materials being processed). Normally in cottonseed processing operations, it is desirable to leave 10-15 per cent of the hulls with the flakes to promote drainage of the oil and the solvent.

When processing soybeans as much hull as possible will be removed before flaking (front end dehulling) to increase flaking capacity and reduce wear on the flaking rolls. Removal of hulls will also improve the protein content of the finished meal, making a higher value product.

In addition, another product is created in the form of mill feed, or ground soybean or cottonseed hulls for example. These hulls become a separate feed ingredient, often for export shipment.

After cracking, it may be necessary to condition the seed prior to flaking to obtain the moisture and temperatures needed for best flake results. Normally the seed should be conditioned to 10-11 per cent moisture and 150-160°F. This may vary considerably depending on the particular process plant and the type of product being processed.

Conditioning the seed prior to flaking improves the ability of the flaking process to rupture oil bearing cells and rupture gossypol glands (in cottonseed). Best conditioning cooking will require a balance between temperature, moisture, and time.

If the seed is not conditioned prior to flaking, then cooking after flaking is normally required. Alternatively, the flakes may be processed through an expander prior to solvent extraction or even mechanical pressing.

If the seed or oil bearing material is not subjected to this conditioning process, the oil bearing cells (and gossypol glands in cottonseed) will not be ruptured. If this rupture does not occur, oil extraction becomes more difficult, gossypol will not be bound (in cottonseed), and solvent hold up is greatly increased due to solvent retention in the cells and glands.

#### PROPER FEEDING OF FLAKING ROLLS IS ESSENTIAL

For good long-term extraction results, the feed to the flaking rolls must be uniform along the length of the barrel (roll body) and presented at a consistent rate. Further, the feed stream must be as clean and free-flowing as possible.

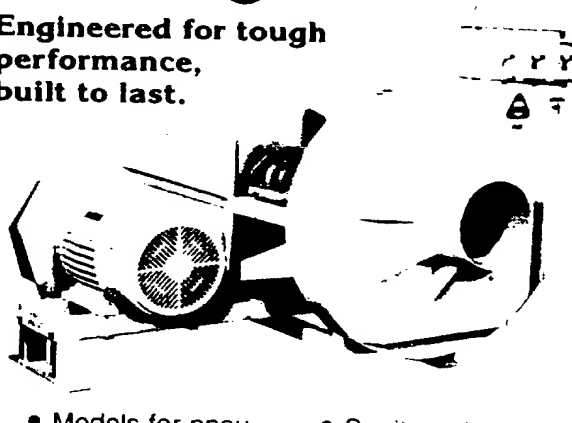
This will be enhanced by good preparation and cleaning of the seed prior to processing (free from mineral impurities).

Any tramp iron in the system should be removed before flaking, and the magnets on the flaking mill must be cleaned regularly. Once per day, even once per shift, checking and cleaning of magnets is not too frequent. At the same time that the magnets are cleaned, a visual inspection of the feeder can be completed to verify a uniform curtain of conditioned seed is being fed to the rolls.

Any agglomerations of conditioned seed, trash, or other obstructions to the feeder or rolls should be corrected. Never attempt to remove any foreign matter from the roll-nip when the rolls are turning.


## Centrifugal Fans

**Engineered for tough performance, built to last.**




- Models for pneumatic conveying, dust control, vacuum sweepers and air stabilization systems.
- Sanitary design, heavy-duty construction, quiet operation.
- Options and custom engineering available.

**Call today for information.**



**KICE INDUSTRIES, INC.**  
 2040 South Mead Ave.  
 P.O. Box 11388  
 Wichita, KS 67202-0388 USA  
 (316) 267-4281 • FAX (316) 267-5931



#### PROPER MAINTENANCE OF THE ROLLS IS ESSENTIAL

The most common mistake made in maintaining flaking rolls is neglecting the roll ends. In the normal course of processing, wear will be greater in the center of the roll, leaving the roll ends high. Periodic grinding of the roll ends will prevent metal-to-metal contact at the ends.

If roll ends are allowed to run together, extremely high pressures may be developed at the very edge of the rolls and spalling can occur. This not only damages the roll face, but reduces the effective roll length as well as the damaged section of the roll must be covered to prevent unprocessed seed from passing. This further aggravates the high roll end condition (no feed = no wear) and increases maintenance required to keep the mill operational.

With proper maintenance of roll ends, flaking rolls may be operated for years without a full face grind required.

In some plants, due to feed systems, plant layout, etc., one or more flaking mills will be subject to more abuse in the form of impurities in the feed and occasional feeding shortages or stoppage of the feed altogether.

It may be necessary to grind the full face of the roll in place to restore optimum flaking roll performance. If a customer does not own a unit suitable for this operation, there are contractors who offer such a service.

Grinding rolls in place can correct minor imperfections and restore rolls that are not in serious need. If rolls have been subject to more severe use, particularly if rolls are showing distinct irregularities (washboarding, corrugation, flat spots, rattle marks, etc.) removal for service out of the mill may be indicated.

Most "in place" roll grinders simply do not have the rigidity required to remove such irregularities. The grinder will follow high and low spots while producing a uniform looking finish. Even if the grinder will produce a true circumferential grind, rarely is enough material removed to correct the problem.

A roll that has developed the washboard effect will have bands of work hardened material. If these hard

bands are not completely removed (usually requiring .020" to .030" per side) the pattern will quickly appear again when the rolls are put into service.

Testing the face for hardness every two to four inches around the circumference will reveal whether or not sufficient material has been removed.

#### PROPER MAINTENANCE OF DRIVES/BEARINGS ESSENTIAL

Finally, to insure maximum long term performance of any flaking mill, the bearings and drives must be properly maintained.

For flaking roll bearings this means routine greasing (short intervals with small additions are better than long intervals with greater amounts being added). On at least an annual basis the bearing should be completely flushed and re-packed with clean grease.

Other routine maintenance items include the drives, scrapers, and cheek plates. Belt drives must be properly maintained to insure long life and maximum running time. Alignment of the sheaves must be true, and belt tensions properly adjusted to achieve best results. Keep foreign matter out of the belt drives (grease, dirt, seeds, cracks, etc.).

Scraper blades will need to be replaced at some regular interval. Using the least amount of scraper pressure that will maintain a clean roll will maximize the life of the scraper blade.

Cheek plates (saddle plates, vee blocks) will need periodic adjustment and replacement. Careful adjustment of the cheek plates is necessary to reduce any incidence of grooving in the roll ends.

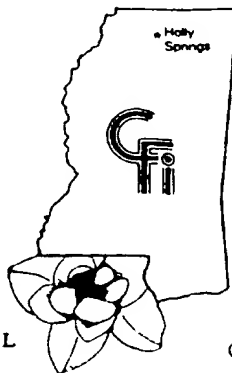
*Composed by the California Pellet Mill Company in 1993 as part of "Soybean Flaking: Preparation for Extraction."*

The American Society of Mechanical Engineers



#### CUSTOM STEEL & ALLOY

- COOKING CONDENSERS
- PRESSURE VESSELS
- HEAT EXCHANGERS
- DUST COLLECTORS
- PROCESS PIPING
- SCRUBBERS
- DUCT WORK
- CYCLONES
- HOPPERS
- TANKS
- DTDC's
- STRUCTURAL SUPPORTS
- PNEUMATIC & MECHANICAL CONVEYORS



#### • DESIGN

#### • FABRICATION

#### • INSTALLATION

Contract  
Fabricators  
Inc.

CONTACT: BOYCE DELASHMIT  
MIKE CLARKSON



• 725 Old Highway 7 North • P.O. Box 758 • Holly Springs, MS 38635 • Phone 601-252-6330 • Fax 601-252-4013

XP-002092199

P.D. ....1987.....	4
p. 82-85 =	

82

### 3 Processing of Soybeans

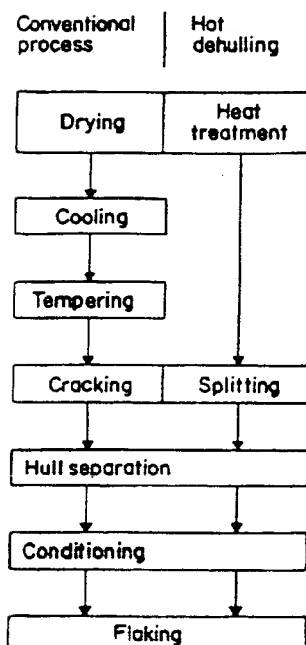


Fig. 3.7. Comparison of conventional and hot dehulling of soybeans. The initial heat treatment and conditioning are done in fluidized beds. Source: Fetzer (1983).

immediately. Again there is a saving of time and energy. The process outlined in Fig. 3.8 is termed MIVAC (*microwave vacuum*).

## FLAKING

The conditioned meats are fed directly to flaking mills, which for soybeans are smooth rolls, placed horizontally, with pressure maintained by heavy springs between the two rolls (Fig. 3.9). The size of these rolls is approximately 30 in. (70 cm) in diameter and 48 in. (120 cm) in length. This single flaking step produces soybean flakes about 0.01–0.015 in. (0.025–0.037 cm) in thickness.

Making thin flakes of the soybean meats in preparation for solvent extraction serves several purposes. These flakes make suitable beds, even when several feet thick, through which solvent can readily flow. The same flow-through capability would not be possible with fine particles. The crushing and shearing action of the flaking rolls tends to disrupt intact cotyledon cells and this disruption may (but this is not certain) facilitate solvent penetration to the lipid bodies.

A frequently used statement in descriptions of soybean flaking is "flaking disrupts the oil cells." This is difficult to interpret, because it might mean that

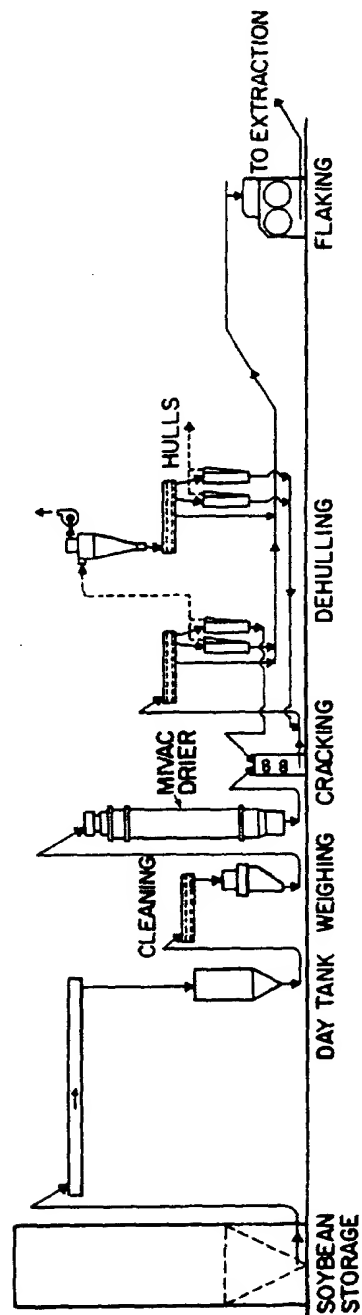


Fig. 3.8. MIVAC preparation procedure for soybeans. Source: Moore (1983).

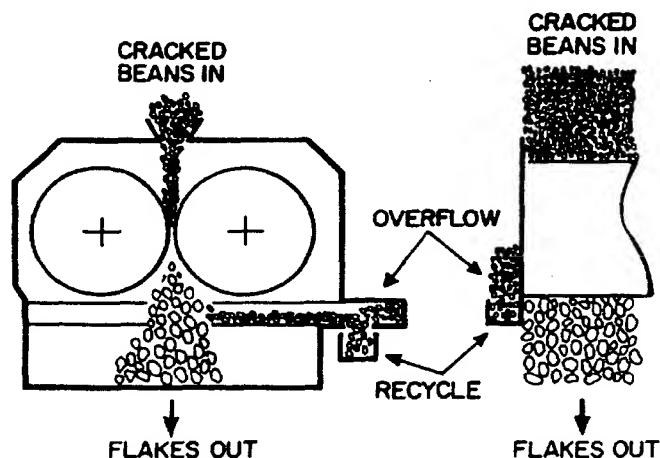


Fig. 3.9. Flaking rolls and overflow system. Source: Moore (1983).

only some cotyledon cells contain oil, and these oil cells are disrupted, or that there might be subcellular "cells" of oil that are broken by flaking. Neither of these ideas is true. As described in Chapter 2, all the cotyledon cells are rich in oil, which is contained in submicroscopic particles called lipid bodies.

A final advantage of flaking is to reduce greatly the distance the solvent and miscella (solvent-oil mixture) have to travel to complete the extraction process. The influence of flake thickness on extraction of soybean oil is shown in Fig. 3.10. As flake thickness increases, there is a very pronounced increase in the time needed to decrease residual oil to 1%. The role of flake thickness and other factors on solvent extraction of soybean oil will be discussed in more detail when we consider the various theories of solvent extraction.

Flaking rolls demand a lot of attention in preparation of soybeans for solvent extraction. The rolls tend to wear in the center more than at the ends, and this makes the production of uniformly thin flakes difficult. The tension on the springs has to be adjusted frequently, and periodically the rolls have to be reground, so that their surfaces meet. A newly introduced system of overflowing soybean meats at the ends (Fig. 3.9) and recycling helps to give uniform wear to the entire length of the flaking rolls.

A new idea in preparing soybeans for solvent extraction is to feed the flakes into an extruder to produce a material that has better extraction and solvent drainage characteristics than the flakes (Bredeson 1983). The extruder (called an "enhancer" in this instance) is a worm screw inside a solid barrel, which produces high temperatures and pressures. The flakes, after adding moisture to 18%, are extruded. Upon leaving the extruder, the sudden drop in pressure causes some expansion or puffing of the material to produce the desirable extraction and solvent drainage characteristics. Excess moisture has to be removed, and the

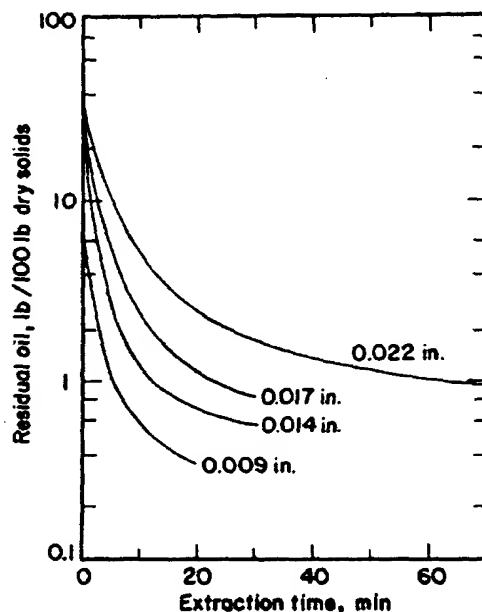


Fig. 3.10. Relation of flake thickness to extraction rate in the solvent extraction of soybean flakes by percolation with hexane. Source: Norris (1982). Copyright by Wiley, Inc.

material is cooled to 140°F (60°C) before solvent extraction. The capacities of the solvent extraction equipment and the desolventizer-toaster are increased with this kind of pretreatment. That advantage has to be weighed against the cost of the extruder and equipment needed for subsequent drying and cooling.

## EXPPELLERS

The predominant process in Western Europe and the United States for extracting oil from soybeans is by means of solvents. But before discussing that process, we must mention expellers that can also remove oil from oil seeds. For the thousands of small oil extraction plants throughout the world that may need to handle a variety of oil-bearing seeds, expellers are preferred.

Expellers, also called screw presses, consist of a shaft with an attached interrupted worm gear that rotates within a cage (a series of metal bars separated by small openings). As the material to be extracted is introduced at one end of the expeller, it is subjected to high pressures between the edges of the worm gear and the cage. This pressure forces oil out of the material, and the oil flows laterally between the cage bars as the press cake moves parallel to the shaft. Figure 3.11 shows several possible worm arrangements, and Fig. 3.12 shows a two-stage expeller. The first stage is vertical with material being fed by an augur, and the

XP-002092198

FD.	1972	2
P.	97-98	

#### PURIFICATION AND PROPERTIES OF THE PROTEINS

97

stored in the protein bodies. Although polyacrylamide gel electrophoresis suggested that only the 11S ultracentrifugal component was located in the protein bodies (Tombs 1967). Catsimpoolas *et al.* (1968A) observed at least six components in protein bodies by disc immunoelectrophoresis. Disc electrophoretic patterns for the cotyledon proteins and the proteins of isolated protein bodies differed slightly.

Ultracentrifuge patterns of the protein body proteins likewise are similar to patterns of water-extractable proteins from defatted meal: 2S, 7S, 11S, and 15S fractions are present, but there is a reduced concentration of 2S fraction in the protein bodies (Wolf 1970B). The latter result supports Tombs' studies showing that trypsin inhibitor (a protein of the 2S fraction of the water-extractable proteins) is located in the cytoplasm rather than in the protein bodies.

Properties of soybean proteins known at present are largely based on preparations isolated by extracting defatted soybean meal or flakes with aqueous solvents. For example, globulins prepared by acid-precipitation contain low molecular weight compounds that may not be associated with the proteins *in vivo* but that may have interacted with the proteins during the initial water extraction of the meal (Nash *et al.* 1967). Such interactions might be prevented by isolating the protein bodies before extracting the proteins. Information about the merits of isolating the proteins by extraction of protein bodies versus the classical procedure of extracting defatted meal is needed, and also knowledge of the subcellular location of nonprotein constituents would be helpful.

The "prepackaging" of the majority of the proteins in soybeans suggests the possibility of developing methods of milling and separation whereby the protein bodies could be isolated in relatively pure form on an industrial scale. Such a process preferably would not use water so as to eliminate a waste disposal problem (soybean whey) associated with present methods for processing soybean protein isolates and certain protein concentrates.

#### PROTEIN EXTRACTION

Extractability of soybean proteins is influenced by a variety of factors including moist heat treatment (toasting) of the meal, method of oil extraction, particle size, meal age, temperature, solvent-to-meal ratio, pH, and salt concentration. Because these factors are reviewed in detail by Circle (1950), emphasis here will be only on extraction conditions used in basic studies. Work reported since 1950 is included where appropriate.

#### Preparation of Flakes and Meal

Soybean hulls contain water-soluble pigments, including anthocyanins, which may interact with proteins during their extraction from the meal (Smiley and Smith 1946).<sup>1</sup> Soybeans should therefore be cracked and dehulled if the

<sup>1</sup> Also see previously unpublished data by O. A. Krober cited in Chap. 2.

required equipment is available. After dehulling, cracked beans are ground or preferably flaked and extracted with hexane or diethyl ether at or near room temperature. Moist heat and solvents like alcohols and acetone should be avoided if maximum extractability of the proteins is desired (Belter and Smith 1952; Smith *et al.* 1951). The defatted flakes may be used directly or may be ground in a hammer mill before aqueous extraction of the proteins.

Recent studies by Smith *et al.* (1966) should be consulted for details about preparation of undenatured meal. They extracted 90-95% of the total nitrogenous constituents with water (pH 6.5-6.8) or dilute alkali (pH 7.2) from carefully prepared meals. Defatted meals can be stored at room temperature, but protein extractability slowly decreases as the meals age (Smith and Circle 1938; Nash *et al.* 1971). Methods for preventing or minimizing the decrease in protein extractability on aging are still unknown.

#### Extraction of Meal

**Extraction Solvents.**—A large variety of aqueous solvents has been used to extract proteins from defatted soybean meal (Circle 1950). In many studies only the percentage of the total meal protein extracted was reported; few characterization studies are available on the proteins extracted with different solvents. Of all the solvents tried, water, water plus dilute alkali (pH 7-9), and aqueous solutions of sodium chloride (0.5-2 *M*) are among the most efficient for extracting proteins (Smith and Circle 1938; Smith *et al.* 1938, 1966). Because these solvents are also mild, they should yield the proteins in an undenatured state. Ultracentrifugal studies failed to show significant differences between water and 1 *M* sodium chloride extracts of defatted meal (Wolf and Briggs 1956). Likewise, tris-citrate buffer and water extracts of defatted meal were similar by starch gel electrophoresis (Shibasaki and Okubo 1966).

**Meal-to-Solvent Ratio.**—For many laboratory studies a 1:10 meal:solvent extraction is adequate with or without a second extraction at a 1:5 ratio. A 1:20 or 1:40 ratio may yield a greater amount of the total protein but also results in more dilute solutions for subsequent fractionation steps. An exception to the 1:10 meal:solvent ratio is the 1:5 meal:water ratio recommended for isolation of crude IIS component (cold-insoluble fraction) by cryoprecipitation (Briggs and Wolf 1957; Wolf and Sly 1967).

**Extraction Temperature.**—Aqueous extracts of defatted meal are generally prepared at room temperature. In a few studies extractions were made at refrigerator temperatures (Danielsson 1949), but no advantages are known for working at low temperatures except for enzyme isolation (Wang and Anderson 1969). In cryoprecipitation of crude IIS protein, a 1:5 meal:water extract at room temperature (25° C) is saturated with respect to IIS component. If the extract is prepared at 40° C, more of the IIS component dissolves; hence, greater yields of IIS protein are obtained when the extract is cooled to 0-4° C (Wolf and Sly 1967).



(200 mL) for 6 hr under anhydrous conditions. The reaction mixture was cooled and the solid matter (6.5 g, white powder, sulfur test positive, no lather with water) was filtered off and washed with 3 x 30 mL of benzene. The benzene was distilled off and the crude residue (7.2 g) was chromatographed on silica gel (1:30) with benzene and ether as eluants. The benzene eluate (6.1 g), upon chilling with petroleum ether, gave santalbic acid (4.7 g). The ether eluate (0.8 g) was a reddish-yellow liquid, found to be a mixture of mono- and dimethyl phthalate, as confirmed by Co-TLC and Co-IR.

## RESULTS AND DISCUSSION

Methylation of phthalic anhydride using the sodium santalbate-dimethyl sulfate complex in benzene medium and yielding a mixture of dimethyl and monomethyl phthalate, suggests that the dimethyl sulfate, which is physically adsorbed in the complex with sodium santalbate, is released by heat. Further evidence regarding the physical adsorption of dimethyl sulfate on sodium santalbate is provided by the IR spectrum of the complex, with the characteristic frequencies for  $\text{-C-O-}$  at  $1560\text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{S=O}$  at  $1250\text{-}1220\text{ cm}^{-1}$ ,



$\text{C-O}$  at  $1000\text{ cm}^{-1}$  and  $\text{S-O}$  at  $770\text{ cm}^{-1}$ . This paper is only intended to report that the normal reaction product between the salt of an acetylenic acid and a methylating

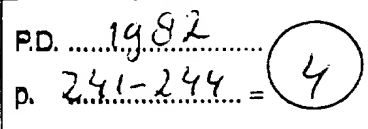
reagent like dimethyl sulfate is not the methyl ester, but a molecular inclusion complex, hitherto unknown as far as sodium santalbate and dimethyl sulfate are concerned, and that the complex has a demonstrative cleansing property.

## ACKNOWLEDGMENTS

The authors are indebted to R.A. Srimathi and K.R. Venkatesan, for cooperation in this work.

## REFERENCES

1. Shankara Narayana, K.H., J. Oil Technol. Assoc. India 11:96 (1979).
2. Morris, L.J., and M.O. Marshall, Chem. Ind. 460 (1966).
3. Hopkins, C.Y., M.J. Chisholm and W.J. Cody, Phytochemistry 8:161 (1969).
4. Hart, H.H., A.C.K. Triffert and P.L. Wailes Aust. J. Chem. 12:190 (1959).
5. Preparative Organic Chemistry, edited by C. Hilgetag and A. Martini, John Wiley and Sons, New York, NY, 1972, p. 373.
6. Comprehensive Organic Chemistry, Vol. 3, edited by D.N. Jones, Pergamon Press, Oxford, 1979, p. 371.
7. Gilbert, E.E., Sulfonation and Related Reactions, (Inter-science monographs on chemistry) John Wiley & Sons, New York, NY, 1965, p. 23.
8. Gunstone, F.D., and W.C. Russell J. Chem. Soc. 3782 (1955).



XP-002092196

## ✱ Extraction of Alkaloids and Oil from Bitter Lupin Seed

J.G.F. ORTIZ<sup>1</sup> and K.D. MUKHERJEE<sup>2</sup>, Federal Center for Lipid Research, Piusallee 68/76, D-4400 Münster, Germany

## ABSTRACT

Quinolizidine alkaloids and the oil were recovered from seeds of bitter lupin, *Lupinus mutabilis*, by 2 extractions using hexane as the only organic solvent. Ground and flaked lupin seed was extracted first with hexane, which recovers the oil and those alkaloids that occur as free bases. Subsequently, the hexane-insoluble salts of the alkaloids retained in the defatted flakes were converted into hexane-soluble free bases by treatment with aq sodium carbonate or ammonium hydroxide and removed by another extraction with hexane. A low-alkaloid proteinaceous meal was obtained with practically no loss of protein. The alkaloids dissolved in the oil were completely recovered by extraction with aq hydrochloric acid.

## INTRODUCTION

The lupin, a leguminous plant, has great potential as an oilseed crop in regions having a temperate climate (1,2). The seeds of bitter lupin, *Lupinus mutabilis*, a variety widely cultivated in the Andean regions of South America, constitute a rich source of edible oil and protein (3). The use of products from bitter lupin seed in food and animal feed is restricted, largely due to the occurrence of toxic quinolizidine alkaloids (1). Breeding of *L. mutabilis* for the production of low-alkaloid, "sweet" lupin seed is still at an experimental stage (4).

Currently, the bitter lupin seed is processed in a manner similar to other oilseeds (2), i.e., the crushed and flaked

seeds are extracted with hexane to yield the oil and a minor portion of the alkaloids. An edible oil is then obtained by refining, which leads to a complete removal of the alkaloids. The defatted lupin meal containing a major portion of the alkaloids must be "detoxified" prior to use in food and feed.

Blaicher et al. have shown recently that protein concentrates, virtually devoid of alkaloids, can be prepared from hexane-defatted meal of bitter lupin seed by extraction with aq alcohols (5). Although such protein concentrates should be eminently suitable for dietary supplement of an undernourished population, the production of these concentrates involves rather sophisticated technology that deviates considerably from the conventional processing of oilseeds. Thus, the use of 2 different solvents, i.e., hexane for defatting and aq alcohol for the removal of alkaloids and soluble carbohydrates, requires additional, elaborate equipment for solvent recovery.

In this work, we have explored the possibility of recovering alkaloids and oil from bitter lupin seed by extraction with hexane as the sole organic solvent. Our aim was to find a process that can be easily adapted to the existing technology of oilseed extraction to produce an edible oil and a low-alkaloid proteinaceous meal.

## EXPERIMENTAL PROCEDURES

### Material

Seeds of bitter lupin, grown in Chile, were crushed and flaked in a pilot plant as described elsewhere (5,6).

<sup>1</sup> Permanent address: Calle 10 Norte + Oriente, Guadalupe Victoria, Pue., Mexico.

<sup>2</sup> To whom all correspondence should be addressed.

### Analytical Methods

Standard AOCS methods were used for the determination of moisture (7) total nitrogen (8) and fat (9). Protein contents were calculated as (total nitrogen-alkaloid nitrogen)  $\times$  6.25. Total quinolizidine alkaloids were determined according to a procedure described previously (5,10).

### Extraction Procedures

The flakes of bitter lupin seed were defatted by extraction with hexane in a Soxhlet apparatus at 50 C for 12 hr. For the removal of alkaloids, the defatted lupin flakes were treated as described next.

Portions of the defatted lupin flakes, 10 g each, were taken in glass-stoppered Erlenmeyer flasks and mixed uniformly with definite amounts (up to 3.0 mL/g flakes) of sodium carbonate or ammonium hydroxide at various concentrations (up to 30%). Definite volumes (5-25 mL/g flakes) of hexane were then added and the mixture was shaken for different periods (5-20 min) in a water bath at various temperatures (30-60 C) using a gyratory shaker (Type WTR-1, Infors, AG, CH-4015 Basel). Thereafter, the extract was separated from the flakes by suction on a heated Buchner funnel, and the extracted flakes were dried and analyzed.

Alternatively, the defatted lupin flakes, after mixing with the aq base, were consecutively extracted with hexane as just described. After each extraction, the flakes were transferred back to the Erlenmeyer flask and reextracted twice with fresh solvent.

In order to minimize solvent requirement, the defatted lupin flakes, after mixing with the aqueous base, were extracted with hexane by a countercurrent procedure. Four-stage countercurrent extractions of 40 g of flakes, divided into 10-g batches, were done as already described according to the scheme given elsewhere (11).

Large-scale extractions of the defatted lupin flakes were done in a batch extractor (5). Batches of 2 kg of flakes were mixed with 15% sodium carbonate (1 mL/g flakes) and extracted with 16 L of circulating hexane (200 L/hr) for 1 hr at 60 C. After separation of the extract, the extractions were repeated 2 more times with fresh hexane.

In order to recover the alkaloids dissolved in the oil, the latter was extracted 3 times in a separatory funnel with 2% its volume of 5% hydrochloric acid. The fat was then washed several times with water until neutral, and its alkaloid content was determined titrimetrically (10).

### RESULTS AND DISCUSSION

In plant materials, alkaloids are known to occur partly as free bases and partly as salts that are insoluble in most organic solvents. A common practice for the isolation of alkaloids from plant sources, prior to their characterization, consists of treatment with a base that converts such salts into "free" alkaloids, which, being soluble in organic solvents, can be easily recovered by extraction (12). In this study, we have explored essentially a similar approach as a possible technological process for the recovery of alkaloids and oil from the bitter lupin seed. Thus, the flakes prepared from bitter lupin seed were extracted with hexane in order to recover the oil and the alkaloids that occurred as free bases. Subsequently, the defatted flakes containing the alkaloids bound as salts were treated with an aqueous base in order to liberate the alkaloids which were then recovered by another extraction with hexane.

The bitter lupin seeds used in this study contained, on a moisture-free basis, 42.5% protein, 19.8% oil and 4.2% alkaloids. Extracting the flaked seeds with hexane yielded defatted flakes containing 53.4% protein, 1.1% oil and 3.2%

alkaloids. About 40% of the alkaloids was recovered together with the oil by extraction with hexane. These alkaloids apparently occurred in the flakes as free bases which are soluble in hexane.

The defatted lupin flakes were treated with varying proportions of an aqueous base, such as sodium carbonate or ammonium hydroxide, and the alkaloids were subsequently recovered by extraction with hexane. The effects of various parameters on the recovery of alkaloids are summarized in Tables I and II.

It is quite evident from the data in Table I that the treatment with sodium carbonate facilitated the recovery of as much as 70% of the remaining alkaloids from the defatted lupin flakes by a single extraction with hexane. As to be expected, increasing the temperature, time and the amount of hexane increases the recovery of alkaloids. Moreover, the concentration and the amount of aq sodium carbonate had pronounced effects on the recovery of alkaloids. Under the conditions used, the use of 1 mL 15% sodium carbonate/g defatted flakes permitted the best recovery of alkaloids.

Essentially similar results were obtained when defatted flakes were treated with aq ammonium hydroxide, instead of sodium carbonate, prior to extraction of the alkaloids with hexane (Table II).

The recovery of alkaloids ranged 80-90% when the defatted lupin flakes, treated with aq sodium carbonate or ammonium hydroxide, were extracted consecutively 3 times or according to the countercurrent procedure (Table III). Advantages of the countercurrent procedure are obvious in view of solvent economy.

In all the foregoing experiments, the hexane extracts after the recovery of oil and alkaloids were free of proteins. Thus, practically none of the proteins contained in the bitter lupin seed were lost by these processes.

The oil recovered by extraction with hexane contains the free alkaloids. Treatment of this oil with aq hydrochloric acid converted these alkaloids into water-soluble salts that were easily removed by repeated extractions with water. The oil resulting from this treatment was virtually free of alkaloids, even prior to conventional refining.

Treatment with an inorganic base for the removal of undesirable constituents from oilseed meals has been proposed, e.g., for the removal of aflatoxins from cottonseed and peanut meals (13). Our studies show that, in a similar manner, most of the undesirable quinolizidine alkaloids can be efficiently removed from bitter lupin seed by a simple process that can be conducted in a conventional oil extraction plant. The resulting lupin meal containing about 55% protein has a slightly higher level of alkaloids (0.3-0.4%) compared to the lupin protein concentrates described earlier (5) or the sweet lupines (14). It is conceivable that the process described can be further simplified and the recovery of alkaloids improved if the crushed lupin seed is treated outright with a base and then extracted with hexane to recover the oil and most of the alkaloids simultaneously by a single extraction.

### ACKNOWLEDGMENT

Financial assistance was provided to one of the authors (JGFO) by the Carl Duisberg Gesellschaft, D-5000 Köln, Germany. Financial support by the Gesellschaft für Technische Zusammenarbeit (GTZ), D-6236 Eschborn, Germany, is gratefully acknowledged.

### REFERENCES

- Hudson, B.J.F., J.G. Fleetwood and A. Zand-Moghaddam, *Plant Foods for Man* 2:81 (1976).
- Cerletti, P., and M. Duranti, *JAOCs* 56:460 (1979).

# ALKALOIDS AND OIL FROM LUPIN SEED

TABLE I

Recovery of Alkaloids from Defatted Lupin Flakes by Treatment with Sodium Carbonate and a Single Extraction with Hexane

Treatment with sodium carbonate solution		Extraction with hexane			Alkaloids recovered (%)
Amount added (mL/g flakes)	Concentration (%)	Amount of hexane (mL/g flakes)	Time (min)	Temperature (C)	
1.0	15.0	15	10	30	34
				40	45
				50	53
				60	63
1.0	15.0	15	5	60	58
			10		62
			15		66
			20		70
1.0	15.0	5	10	60	46
		10			59
		15			63
		20			64
1.0	15.0	15	10	60	73
					1
					53
					62
1.0	15.0	15	10	60	60
					54
					1
					29
0.0	0.0	15	10	60	62
0.5	7.5				47
1.0	15.0				38
2.0	22.5				
3.0	30.0				

TABLE II

Recovery of Alkaloids from Defatted Lupin Flakes by Treatment with Ammonium Hydroxide and a Single Extraction with Hexane

Treatment with ammonium hydroxide solution		Extraction with hexane			Alkaloids recovered (%)
Amount added (mL/g flakes)	Concentration (%)	Amount of hexane (mL/g flakes)	Time (min)	Temperature (C)	
1.0	7.5	15	5	60	58
			10		63
			15		67
			20		69
1.0	7.5	15	10	60	1
					63
					67
					67
1.0	7.5	15	10	60	66
					1
					39
					60
0.0	0.0	15	10	60	63
0.25	7.5				55
0.5	15.0				
1.0	22.5				
1.5	30.0				

TABLE III

Recovery of Alkaloids from Defatted Lupin Flakes by Treatment with a Base and Consecutive or Countercurrent Extractions with Hexane

Treatment	Batch size (g)	Extractions with hexane <sup>a</sup>		Alkaloids recovered (%)
		Amount of hexane (mL/g flakes)	Mode of extraction	
1 mL 15% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> / g flakes	10	45	Consecutive	85
	2000	24	Consecutive	88
	40	15	Countercurrent	86
1 mL 7.5% NH <sub>4</sub> OH / g flakes	10	45	Consecutive	88
	40	15	Countercurrent	79

<sup>a</sup>All extractions except for the 2000-g batch were done at 60 C for 15 min; extractions of the 2000-g batch were done at 60 C for 1 hr with circulating hexane (200 L/hr).

3. Gross, R., and E. von Baer, *Z. Ernährungswiss.* 14:225 (1975).
4. Hudson, B.J.F., *Qual. Plant.* 24:245 (1979).
5. Blaicher, F.M., R. Nolte and K.D. Mukherjee, *JAACS* 58:761 (1981).
6. Grothues, B., *Fette Seifen Anstrichm.* 81:360 (1979).
7. Official and Tentative Methods of the American Oil Chemists' Society, Vol. I, 2nd Edn., AOCS, Champaign IL, 1964 (revised to 1969), Method AC 2-41.
8. *Ibid.*, Method AC 4-41.
9. *Ibid.*, Method AC 3-44.
10. von Baer, D., E.H. Reimerdes and W. Feldheim, *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 169:27 (1979).
11. El Nockrashy, A.S., K.D. Mukherjee and H.K. Mangold, *J. Agric. Food Chem.* 25:193 (1977).
12. Waldi, D., in *New Biochemical Separations*, edited by A.T. James and L.J. Morris, D. van Nostrand Co. Ltd., London 1964, pp. 157-196.
13. Gardner, H.K., Jr., S.P. Koltun, F.G. Dollear and E.T. Rayner, *JAACS* 48:70 (1971).
14. Ballester, D., E. Yáñez, R. García, S. Erazo, F. López, E. Haardt, S. Cornejo, A. López, J. Pokniak and C.O. Chicheste: *J. Agric. Food Chem.* 28:402 (1980).

[Received November 10, 1981]

## ✱ Factors Affecting Slip Melting Point of Palm Oil Products

K.G. BERGER, W.L. SIEW and FLINGOH C.H. OH, Palm Oil Research Institute of Malaysia (PORIM), 18th Floor, Angkasa Raya, Jalan Ampang, Kuala Lumpur 04-06, Malaysia

### ABSTRACT

The effect of different factors affecting the slip melting point of palm oil has been evaluated. The most important factor appears to be the difference in tempering temperatures. The influence of different tempering temperatures on slip point values is, however, dependent on the nature of the sample. For hydrogenated oils and for some high-melting palm stearins, tempering has no effect. For palm oil and palm olein, higher melting points were obtained when tempering at the higher temperatures in the range of 4-15°C. For some soft stearins, however, lower melting points were obtained at the higher tempering temperatures. These effects are investigated with differential scanning calorimetry and an explanation is offered, based on phase diagrams. A secondary effect on the slip melting point was the height of fat in the capillary tube. Effects of using different methods of determination are also shown. Collaborative trials on a standard testing procedure, AOCS Cc3-25, revealed the inadequacy for palm oil of the temperature range of 4-10°C specified in the procedure and its fractions. Strict adherence to a fixed tempering temperature produced better precision and reproducibility among laboratories. Tempering at  $10 \pm 1^\circ\text{C}$  is recommended.

### INTRODUCTION

A number of standard procedures is available for the determination of the slip melting point of fats, e.g., AOCS Cc 3-25 and Cc 1-25 (1), British Standard 684 (2), Indian Standard 548 (3) and as described by Cocks and Van Rede

(4). The methods differ in important details as shown in Table I.

For some fats, pretreatment has an important effect on the value obtained, particularly when the fat shows polymorphic behavior. For example, the British Standard method 2 (2) recommends a special procedure for such fats and it is well known that an elaborate procedure must be followed in the case of cocoa butter. The melting point of fats is an important item of many specifications used in trade and, in some countries, is an element of the legal definition of food products. Widespread conformity in methods and in the results obtained is therefore of importance to the oils and fats industry worldwide. This study was prompted by the large interlaboratory variations found in ring tests of the AOCS method Cc 3-25 (1) when applied to palm oil products.

### EXPERIMENTAL PROCEDURES

#### Samples

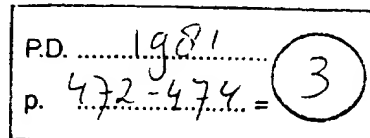
Commercial samples of refined palm oil, palm olein, hydrogenated palm oil (IV 44.6), palm stearin of different iodine values, hydrogenated rapeseed (IV 79.9) and soy bean oils (IV 75.8) and of Indian vanaspati were examined. The palm olein and stearin samples were obtained from the fractionation of palm oil on the commercial scale.

TABLE I  
Differences Among Slip Point Methods

Methods	Internal diam. of capillary tubes	Tempering procedure	
		Initial treatment	Further treatment
Cocks and Van Rede	0.9-1.1 mm	Chill against ice until solid	Hold at $-10^\circ\text{C}$ for 5 min
AOCS Cc 3-25	1 mm	Chill against ice until solid	Hold at $-10^\circ\text{C}$ for 16 hr
British Standard 684 Method 1	1.1-1.3 mm	Cool to $15^\circ\text{C}$	Hold at $15-17^\circ\text{C}$ for 16 hr
Method 2	1.1-1.3 mm	Cool with stirring until a paste is formed Fill capillary tube with paste.	Hold at $15-19^\circ\text{C}$ for at least 24 hr
Indian Standard 9.1	0.8-1.1 mm	Chill against ice until solid	Hold at $-10^\circ\text{C}$ for 1 hr

- <sup>78</sup> S. Levey, J. H. Harroun u. C. Smyth, J. Lab. Clin. Med. 34, 1238 [1949].  
<sup>79</sup> K. Unna u. E. E. Howe, Fed. Proc. 4, 138 [1943].  
<sup>80</sup> P. Jürgens u. D. Dolif, Klin. Wschr. 46, 131 [1968].  
<sup>81</sup> E. Kofrányi, Ernährungs-Umschau 17, 402 [1970].  
<sup>82</sup> J. T. Knauman, L. Monnens, I. Trijbels u. R. Heesink, Infusionstherapie 8, 4 [1981].  
<sup>83</sup> G. H. Anderson, D. G. Patel u. K. N. Jeejeebhoy, J. Invest. 53, 904 [1974].  
<sup>84</sup> W. Heine u. W. Hartig, Dtsch. Gesundheitswesen 32, [1977].

- <sup>85</sup> H. Dietl u. W. Neubrand, Infusionstherapie 5, 238 [1978].  
<sup>86</sup> H. Barth, Infusionstherapie 5, 306 [1978].



C1181/10

XP-002092197

## Extraktion von Lupinenöl mit überkritischem Kohlendioxid

Von Egon Stahl, Karl W. Quirin und Helmut K. Mangold\*

Aus der Universität des Saarlandes, Saarbrücken, und der Bundesanstalt für Fettforschung, Münster

Aus gemahlener Saat der südamerikanischen Lupine, *Lupinus mutabilis* SWEET, wird durch Extraktion mit überkritischem Kohlendioxid von 300 bar und 40°C bei einem Durchsatz von 20 NL Gas pro Gramm Saat in nahezu quantitativer Ausbeute ein klares, schwach gelbes Öl isoliert. Das so gewonnene Lupinenöl enthält nur Spuren von Phospholipiden, während in einem mit Hexan extrahierten Öl etwa 3% dieser Verbindungen vorliegen. Die beiden Öle unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Fettsäuren-Zusammensetzung nur unwesentlich; sie enthalten auch vergleichbare Anteile an Alkaloiden. Der Wassergehalt der gemahlenden Lupinensaat beeinflusst weder die Ausbeute an Öl noch das Ausmaß der Extraktion verschiedener Alkaloide.

### Einleitung

Die Saat südamerikanischer Lupinen, *Lupinus mutabilis* SWEET, besteht zu etwa 15% aus einem in ernährungsphysiologischer Hinsicht wertvollen Öl<sup>1</sup>. Das durch Extraktion der Lupinensaat mit Hexan gewonnene Lupinenöl enthält bitter schmeckende und giftige Chinolizidin-Alkaloide, die jedoch im Verlauf der üblichen Raffination vollständig entfernt werden<sup>2</sup>.

Wir haben versucht, Lupinenöl aus Proben gemahlener Saat unterschiedlichen Wassergehalts mit überkritischem Kohlendioxid<sup>3</sup> zu extrahieren. Das gewonnene Öl war praktisch frei von Phospholipiden; es enthielt etwa 4% Alkaloide, die durch Waschen mit verdünnter Mineralsäure entfernt werden konnten.

Die Verwendung von überkritischem Kohlendioxid als Extraktionsmittel bietet die folgenden Vorteile: Kohlendioxid steht im Gegensatz zu Hexan in unbegrenzten Mengen zur Verfügung, es ist nicht brennbar, und es ist frei von Begleitstoffen, die in physiologischer Hinsicht unerwünscht sind. Schließlich ist Kohlendioxid ohne Energieaufwand und ohne die Umwelt zu belasten aus den extrahierten Ölen zu entfernen. Das Verfahren hat sich bereits zur Gewinnung der Öle aus Sojabohnen sowie Baumwoll-, Raps- und Sonnenblumensaat bewährt<sup>4</sup>.

### Extraction of Lupine Oil with Supercritical Carbon Dioxide

Ground seeds of the South American lupine, *Lupinus mutabilis* SWEET, are treated with supercritical carbon dioxide at a pressure of 300 bar, a temperature of 40°C, and a throughput corresponding to 20 NL gas per g seed. Clear and slightly yellow lupine oil is obtained in almost quantitative yield. It is virtually free of lecithins and other phospholipids, whereas the oil extracted with hexane contains about 3% of such compounds. The two oils differ only slightly in their fatty acid compositions. Their alkaloid contents are also similar. Neither the yield of oil nor the extent of extraction of the various alkaloids is influenced by the water content of the ground seeds.

### Experimenteller Teil

#### Material

Saat von Lupinen, *Lupinus mutabilis* SWEET, aus dem südlichen Peru. Ernte 1978, wurde von der Firma Holtz & Willemsen GmbH, 4150 Krefeld 11, zur Verfügung gestellt. Die intakte Saat wurde 30 sec. in einer Schneidemühle zerkleinert. Die Anteile verschiedener Korngrößen wurden durch Siebanalyse des gemahlenden Materials bestimmt: 12% 1—0.8 mm; 30% 0.8—0.5 mm; 16% 0.5—0.35 mm; 14% 0.35—0.25 mm; 25% 0.25 mm und kleiner.

#### Analytische Methoden

Der Wassergehalt der gemahlenden Lupinensaat wurde nach einstündigem Trocknen bei 105°C der Ölgehalt nach fünfstündiger Extraktion mit Hexan im Soxhlet-Apparat gravimetrisch ermittelt. Die Alkaloide wurden titrimetrisch analysiert<sup>5</sup>. Phospholipide wurden nach Versaschen der Probe kolorimetrisch als Phosphat bestimmt<sup>6</sup>. Die durch Extraktion mit überkritischem Kohlendioxid oder mit Hexan gewonnenen Öle wurden mit m-Trifluormethylphenyltrimethylammoniumhydroxid, Meth-Prep II<sup>7</sup> (Applied Science Europe V.B., 3260 AC Oud-Beijerland, Niederlande) umgesetzt<sup>8</sup>. Die entstandenen Methylester wurden in einem Varian Typ 2800 Gas-Chromatographen (Varian GmbH, D-6100 Darmstadt) mit einer Säule, 200 x 0.5 cm, aus V4A-Stahl, die mit 10% Silar 10 CP auf Gas-Chrom Q, 100—120 mesh, gepackt war, analysiert. Die Temperatur der Säule betrug 175°C, die des Injektors und des FID Detektors 250°C; Helium diente als Trägergas (20 ml/min).

\* Anschriften der Verfasser: Prof. Dr. Dr. h.c. Egon Stahl und Dipl.-Chem. Karl W. Quirin, Universität des Saarlandes, Pharmakognosie und Analytische Phytochemie, D-6600 Saarbrücken; Prof. Dr. Helmut K. Mangold, Bundesanstalt für Fettforschung, Institut für Biochemie und Technologie — H. P. Kautmann-Institut — Piusallee 68, D-4400 Münster.

<sup>1</sup> B. J. F. Hudson, J. G. Fleetwood u. A. Zand-Moghaddam, Plant Foods for Man 2, 81 [1976].

<sup>2</sup> J. G. Fuentes Ortiz u. K. D. Mukherjee, J. Amer. Oil Chemists' Soc., zur Veröffentlichung eingereicht.

<sup>3</sup> G. M. Schneider, E. Stahl u. G. Wilke (Eds.), „Extraction with Supercritical Gases“, Verlag Chemie, Weinheim 1980.

<sup>4</sup> E. Stahl, E. Schutz u. H. K. Mangold, J. Agric. Food Chem. 28, 1153 [1980].

<sup>5</sup> D. von Baer, E. H. Reimerdes u. W. Feldheim, Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. 169, 27 [1979].

<sup>6</sup> G. R. Bartlett, J. Biol. Chem. 234, 466 [1959].

<sup>7</sup> D. K. McCreary, W. C. Kossa, S. Ramachandran u. R. R. Kurtz, J. Chromatogr. Sci. 16, 325 [1978].

## Extraktions-Apparatur

Die Apparatur zur Extraktion im präparativen Maßstab (250 g) wurde bereits beschrieben<sup>1</sup>.

## Ergebnisse

Der während der Extraktion herrschende Druck,  $P_{ex}$ , bei der Temperatur,  $T_{ex}$ , — nicht jedoch die dadurch festgelegte Gasdichte, d. allein — gestattet eine Beschreibung des Lösungsvermögens von überkritischem Kohlendioxid für ein Öl. Tab. 1 gibt die maximal erreichbare Extraktkonzentration,  $C_{max}$ , in überkritischem Kohlendioxid sowie die zur Extraktion der Hälfte des extrahierbaren Öls erforderliche relative Durchflußmenge,  $m_{rel}$  0.5, in Abhängigkeit von verschiedenen Parametern an.

Tabelle 1

Maximale Extraktkonzentration und relative Durchflußmenge in Abhängigkeit von Druck und Temperatur

Druck bei Extraktion $P_{ex}$ [bar]	Temperatur bei Extraktion $T_{ex}$ [°C]	Dichte des Gases $d_{gas}$ [g x cm <sup>-3</sup> ]	Extraktkonzentration $C_{max}$ [mg x NL <sup>-1</sup> ]	Relative Durchflußmenge $m_{rel}$ 0.5 [NL x g <sup>-1</sup> ]
150	40	0.77	1.5	53.3
220	60	0.75	3.5	22.9
300	40	0.91	11.2	7.1
300	60	0.83	8.7	9.2

Das Lösungsvermögen des überkritischen Gases steigt bei gleicher Gasdichte mit der Temperatur, die sowohl den Dampfdruck als auch die Diffusionsgeschwindigkeit stark beeinflusst, beträchtlich an<sup>2</sup>.

Die in Tab. 1 angegebenen Werte der zur Extraktion der Hälfte des Öls erforderlichen Durchflußmenge,  $m_{rel}$  0.5, erlauben einen direkten Vergleich der verschiedenen Versuchsergebnisse. Die Werte für  $m_{rel}$  0.5 und  $C_{max}$  stehen im umgekehrt proportionalen Verhältnis zueinander.

Wir untersuchten den Ablauf der erschöpfenden Extraktion gemahlener Lupinensaat, die einen Wasser-

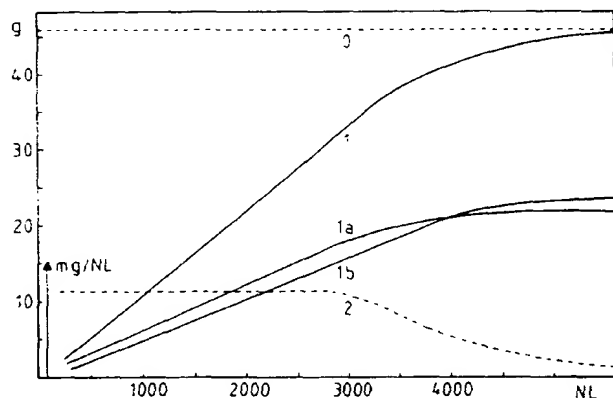


Abb. 1. Ausbeute an Lupinenöl bei einem Druck von 300 bar und einer Temperatur von 40°C (Kurve 1) sowie Verlauf der Konzentration des Öls im überkritischen Kohlendioxid als Funktion des Extraktionsmittel-Durchsatzes (Kurve 2)

1a, 1b: Gewicht des Extrakts in den Abscheidern 1 und 2.  
0: Ölausbeute der Soxhlet-Extraktion mit Hexan

<sup>1</sup> E. Stahl, K. W. Quirin u. H. K. Mangold, in Vorbereitung.

gehalt von ~ 10% aufwies, mit überkritischem Kohlendioxid bei 300 bar und 40°C. Der Extraktionsmitteldurchfluß betrug konstant etwa 720 NL x h<sup>-1</sup>, der relative Durchfluß, bezogen auf 250 g Extraktionsgut, etwa 2.4 NL x h<sup>-1</sup> x g<sup>-1</sup>. Abb. 1 zeigt, daß die maximale Löslichkeit von 11.2 mg x NL<sup>-1</sup> schon kurz nach Beginn der Extraktion erreicht war und konstant blieb bis etwa 80% des Öls erhalten worden waren (Kurve 1, 2). Mit zunehmender Erschöpfung der gemahlenden Lupinensaat nahm die Konzentration des Öls,  $C_{max}$ , im überkritischen Kohlendioxid ab, und die Extraktionsrate an Öl wurde immer geringer.

Auf Grund dieser Ergebnisse und der Tatsache, daß die maximale Konzentration des Öls in überkritischem Kohlendioxid über einen weiten Bereich von dem relativen Extraktionsmitteldurchfluß unabhängig ist, kann der Ablauf des Prozesses wie folgt interpretiert werden: Gleich zu Beginn der Extraktion stellt sich ein Lösungsgleichgewicht ein, das so lange aufrecht erhalten bleibt, bis das durchströmende überkritische Kohlendioxid während der Verweilzeit nicht mehr genügend Öl herauslösen kann. Von diesem Zeitpunkt an, der erst zu einem möglichst fortgeschrittenen Stadium der Extraktion erreicht werden sollte, ergibt eine Weiterführung des Prozesses mit abnehmender Durchflußrate eine effektivere Nutzung des Kohlendioxids. Der Extraktionsgrad der gemahlenden Saat, bei welchem die Sättigungskonzentration nicht mehr erreicht werden kann, wird natürlich weitgehend von der anfänglich eingestellten Durchflußrate bestimmt und hängt zudem von der Korngröße und der Matrix des Pflanzenmaterials ab.

Die erschöpfende Extraktion mit überkritischem Kohlendioxid bei 300 bar und 40°C erforderte im Verlauf von 8 Stunden eine Durchflußmenge von 20 NL pro g gemahlener Lupinensaat. Das extrahierte Öl wurde in zwei Stufen, zunächst bei 200 bar und danach bei 40 bar, jeweils bei 40°C, abgeschieden. Auf diese Weise wurden zwei annähernd gleich große Fraktionen erhalten. Die Ausbeute der Extraktion mit überkritischem Kohlendioxid betrug 15.7%, die der Soxhlet-Extraktion mit Hexan 15.8% Öl.

In dem durch Extraktion mit überkritischem Kohlendioxid gewonnenen Lupinenöl kamen nur Spuren von Phospholipiden (< 0.2%) vor, während das durch Soxhlet-Extraktion mit Hexan gewonnene Öl etwa 3% Lecithin und andere Phospholipide enthält.

Die beiden Öle waren hinsichtlich ihrer Fettsäurezusammensetzungen nahezu identisch, und auch ihre Alkaloidgehalte waren ähnlich. Die in den Ölen enthaltenen Alkaloide waren durch Waschen mit verdünnter Salzsäure praktisch vollständig zu entfernen.

Es gelang uns nicht, aus Proben zerkleinerter Lupinensaat, die von 2.1% bis zu 24.2% Wasser enthielten, durch Extraktion mit überkritischem Kohlendioxid bei Drücken von 90 bis 200 bar und Temperaturen von 40 bis 80°C Öl und Alkaloide voneinander getrennt zu isolieren. Die so gewonnenen Öle enthielten jeweils 10 bis 15% der in der Saat enthaltenen Alkaloide.

## Diskussion

Mit überkritischem Kohlendioxid läßt sich das in der Lupinensaat enthaltene Öl vollständig extrahieren. Das so gewonnene Lupinenöl muß, da es nur Spuren von Phospholipiden enthält, nicht entschleimt werden. Die

mit dem Öl extrahierten geringen Anteile an Alkaloiden können durch Waschen mit Säure entfernt werden.

Lupinensaat enthält sowohl 'freie' Alkaloide als auch deren Salze. Zur Entfernung der Gesamt-Alkaloide empfiehlt es sich, entweder die Alkaloide durch Zusatz einer Säure in Salze zu überführen und diese mit Wasser auszuwaschen, oder aber aus den Salzen durch Zusatz einer Base die Alkaloide freizusetzen und diese mit einem unpolaren Lösungsmittel zu extrahieren. Wir werden die 'Entbitterung' von Lupinensaat mit Wasser und das Verhalten der verschiedenen Alkaloide bei der Extraktion mit überkritischem Kohlendioxid gesondert beschreiben<sup>9</sup>.

<sup>9</sup> E. Stahl, K. W. Quirin, H. A. Karara u. H. K. Mangold, in Vorbereitung.

Die Extraktion mit überkritischem Kohlendioxid ist auch zur Gewinnung anderer Pflanzenöle, wie Soja Baumwollsaat-, Sonnenblumen- und Rapsöl, geeignet. Im Gegensatz zu konventionell hergestellten Ölen weisen diese Produkte nur Spuren von Phospholipiden auf. Sie sind deshalb wesentlich leichter zu verarbeiten.

'Rohlecithin' aus Sojabohnen und anderen Ölsaaten lässt sich durch Extraktion der neutralen Lipide mit überkritischem Kohlendioxid raffinieren<sup>10</sup>.

Dank: Der Deutschen Forschungsgemeinschaft gilt unser Dank (St. u. Qu.) für die Bereitstellung von Sach- und Personalmitteln.

Eingegangen am 30. November 1981.

<sup>10</sup> E. Stahl u. K. W. Quirin, in Vorbereitung.

A23j/114

## Studies on Extraction of Protein Isolates from Turkish Sunflowerseed and Cottonseed Extraction Cakes and on their Functional Properties

By T. Yazicioglu, J. Gökçen and A. Karaali\*

In this study trials have been made to produce protein isolates from sunflowerseed and cottonseed cakes which are two of the three major edible oil sources of Turkey, besides olive. Our experiments yielded the best solvent systems for extraction, the optimum pH values for protein precipitation for each seed cake. Using these optimum parameters, we could succeed in extracting about 55% of the proteins contained in the cakes, and preparing isolates which contained more than 90% protein. The functional properties of the obtained isolates, such as protein dispersibility index, water and oil adsorption capacities and emulsion activity were determined. The amino acid compositions of the oilseed cakes as well as of the respective protein isolates were also determined and compared to the FAO protein reference model.

### Introduction

The natural protein resources are falling behind the rapidly increasing world population, thereby necessitating novel sources to meet the human protein requirements. In parallel with previous research conducted in other countries, we have attempted to prepare protein concentrates and isolates from our oilseed cakes. Turkey is an agricultural country, and the national vegetable oil demand is supplied mainly by olive, sunflowerseeds and cottonseeds. The annual production rates between the years 1972 to 1978 for sunflowerseeds and cottonseed are 500 000 tons and 850 000 tons respectively. This production supplies an average of 200 000 tons of sunflowerseed oil and 120 000 tons of cottonseed oil, therefore leaving a total of about 1 000 000 tons of oilseed cake. The present status of their utilization is by way of feed stock.

\* Authors' address: Prof. Dr. T. Yazicioglu, J. Gökçen and A. Karaali, Dept. of Nutrition and Food Technology, Marmara Research Institute, P. O. Box 21, Gebze, Turkey.

### Untersuchungen über die Extraktion von Proteinisolaten aus den Extraktionskuchen türkischer Sonnenblumensaat und Baumwollsaat und über ihre funktionellen Eigenschaften

In dieser Arbeit werden Versuche beschrieben, um Protein isolate aus den Kuchen von Sonnenblumen- und Baumwollsaaten herzustellen, die neben Oliven die zwei der drei Hauptquellen der Türkei für eßbare Öle darstellen. Unsere Versuche ergaben das beste Lösungsmittelsystem für die Extraktion und den optimalen pH-Wert zur Proteinausfällung für jeden Saatkuchen. Unter Verwendung dieser optimalen Parameter gelang es uns, ungefähr 55% des in den Kuchen enthaltenen Proteins zu extrahieren und Isolate mit mehr als 90% Protein zu erhalten. Die funktionellen Eigenschaften der Isolate wie Dispersierbarkeitsindex, Wasser- und Öladsorptionsvermögen und Emulsionsaktivität wurden bestimmt. Die Aminosäure-Zusammensetzungen der Ölsaatkuchen wie auch die der entsprechenden Proteinisolate wurden ebenfalls bestimmt und mit dem FAO-Empfehlungsmodell verglichen.

### Experimental Procedures

#### Materials

The oilseed cakes used in experiments were obtained from Turkish industrial oil manufacturers, sunflowerseed cake from Ayeks Co., Istanbul, and cottonseed cake from Altin Co., Izmir, in 1978.

#### Methods

The oilseed cakes were analyzed for their chemical compositions, including moisture, ash, oil, protein and crude fiber contents with official standardized methods of analyses of AOCS<sup>1</sup>. The respective method numbers are Ba Z-38, Ba 5-49, Ba 3-38, Ba 4-38, Ba 6-61. The amino acid composition of each oilseed cake and of the concentrates and isolates obtained therefrom were determined by Beckman Multichrom liquid column chromatograph 4255. The free and total gossypol contents of cottonseed cake, cottonseed protein concentrate and isolate were determined according to AOCS official methods numbered Ba 7-58 and Ba 8-55.

<sup>1</sup> W. E. Link, Official and Tentative Methods of the American Oil Chemists' Society, Third Edition, Volume 1 and 2, 1973.





**PCT**  
 WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
 Internationales Büro  
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



<b>(51) Internationale Patentklassifikation 6 :</b> <b>A23J 1/14, A23L 1/211</b>	<b>A2</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:</b> <b>WO 97/12524</b>  <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 10. April 1997 (10.04.97)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/DE96/01915 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 4. Oktober 1996 (04.10.96)  <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 195 37 037.6      5. Oktober 1995 (05.10.95)      DE  <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> MITTEX ANLAGENBAU GMBH [DE/DE]; Brechenmacherstrasse 2, D-88250 Weingarten (DE). FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V. [DE/DE]; Leonrodstrasse 54, D-80636 München (DE).  <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> JAEGGLE, Wolfgang [DE/DE]; Grüner-Turm-Strasse 7, D-88212 Ravensburg (DE). SCHMITZ, Volker [DE/DE]; Sonnenbüchelweg 1, D-88212 Ravensburg (DE). ISDEBSKI, Kai [DE/DE]; Bogenweilerstrasse 27, D-88348 Saulgau (DE). LUCK, Thomas [DE/DE]; Meggendorfer Strasse 54a, D-80992 München (DE). BORCHERDING, Axel [DE/DE]; Goldammerweg 9, D-80937 München (DE). WÄSCHE, Andreas [DE/DE]; Schellingstrasse 151, D-80797 München (DE).	<b>(74) Anwälte:</b> EISELE, E. usw.; Seestrasse 42, D-88214 Ravensburg (DE).  <b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> AL, AM, AT, AU, AZ, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HU, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, ARIPO Patent (KE, LS, MW, SD, SZ, UG), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.</i>	

**(54) Title:** METHOD OF PROCESSING PROTEIN-CONTAINING PLANTS

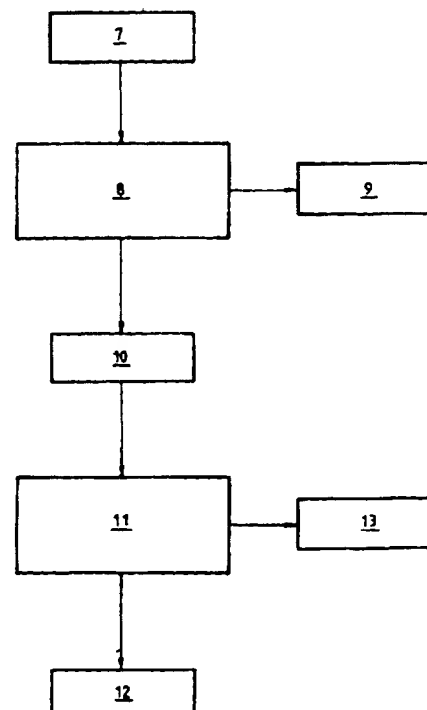
**(54) Bezeichnung:** VERFAHREN ZUR VERARBEITUNG PROTEINHALTIGER PFLANZEN

**(57) Abstract**

The invention concerns a method of processing protein-containing plants, in particular lupins, by means of which method proteins and other substances having in particular a nutritional value are prepared such that the proteins can be used for producing foodstuffs and fodder without undesirable effects, as well as for other purposes, e.g. as raw materials used in technology. To this end, at least two extractions (8, 11) are carried out in a method according to the invention: in one extraction (8) antinutritive constituents (9) of the plants or plant components are separated and in the other extraction (11) proteins are extracted.

**(57) Zusammenfassung**

Es wird ein Verfahren zur Verarbeitung proteinhaltiger Pflanzen, insbesondere von Lupinen, vorgeschlagen, mittels dem Proteine und weitere, insbesondere für die Ernährung wertvolle Stoffe so aufbereitet werden, daß diese ohne unerwünschte Nebenwirkung für die Herstellung von Nahrungsmittel und Futtermittel, aber auch für andere Zwecke, z.B. als technische Rohstoffe, verwendbar sind. Hierzu werden bei einem erfindungsgemäßen Verfahren wenigstens zwei Extraktionen (8, 11) durchgeführt, wobei in einer Extraktion (8) antinutritive Inhaltsstoffe (9) der Pflanzen bzw. der Pflanzenbestandteile abgetrennt werden und in der anderen Extraktion (11) Proteine extrahiert werden.



# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

## "Verfahren zur Verarbeitung proteinhaltiger Pflanzen"

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verarbeitung proteinhaltiger Pflanzen nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1.

Verschiedene Pflanzen, z. B. die verschiedenen Lupinenarten, weisen einen hohen Anteil an hochwertigen pflanzlichen Proteinen auf. Derartige Proteine können eine wertvolle Bereicherung bei der Produktion von Lebensmitteln und Futtermitteln darstellen. Da die meisten Pflanzen und insbesondere die genannten Lupinenarten neben den gewünschten hochwertigen Proteinen auch sogenannte antinutritive Stoffe, z. B. Bitterstoffe (Alkaloide), bestimmte Zuckerformen (Oligosaccharide) etc. enthalten, die teilweise sogar giftig sein können, müssen die Pflanzen oder deren Samen vor der Verwertung der Proteine vorbehandelt werden.

Bei unterschiedlichen alten Kulturvölkern (Ägypter, Griechen, Inkas etc.) wurden bereits Lupinensamen mit Wasser behandelt, um derartige antinutritive Stoffe, insbesondere die Bitterstoffe von Lupinen, zu extrahieren.

Die Verfahren zur Entbitterung von Lupinensamen wurden in der Vergangenheit weiterentwickelt und mit modernen Methoden

- 2 -

verbessert. So wird beispielsweise in der EP 084 547 ein Verfahren zur Entbitterung von Lupinensamen auf der Basis von Wasser als Extraktionsmittel beschrieben. Diese Druckschrift stellt jedoch vornehmlich auf die Gewinnung der Bitterstoffe aus den Lupinensamen ab, die ebenfalls nutzvoll als Pflanzenschutzmittel oder Pflanzenstärkungsmittel verwendbar sind. Der gemäß diesem Verfahren entstehende proteinhaltige Filterkuchen wird getrocknet und als hochwertiges Nahrungs- und Futtermittel empfohlen. Zur Weiterverarbeitung dieses Filterkuchens enthält diese Druckschrift keine Anleitung. Es wird lediglich ohne weitere Angaben eine Aufkonzentrierung als Möglichkeit genannt.

Weiterhin ist mit der EP 449 396 ein Verfahren zur Herstellung einer proteinhaltigen Lupinenmilch angegeben. Dieses Verfahren nutzt im wesentlichen das aus der Verarbeitung von Sojapflanzen, aber auch von Lupinen altbekannte Verfahren, indem vorgequollene Lupinensamen zermahlen, mit Wasser verrührt und anschließend abgepresst werden (vgl. hierzu Richard Yu, Lupin Newsletter, Februar 1989, S. 33 ff.). Die dabei entstehende Lupinenmilch soll als Ausgangsbasis für die Lebensmittelherstellung dienen.

Dieses Verfahren weist jedoch den Nachteil auf, daß sämtliche wasserlöslichen antinutritiven Stoffe in der Lupinenmilch enthalten sind. Sofern mit diesem Verfahren eine Bitterlupin verarbeitet wird, ist die daraus entstehende Lupinenmilch ungenießbar, da ein hoher Anteil an Bitterstoffen, d. h. Alkaloiden, in der Lupinenmilch enthalten ist.

Auch bei der Verarbeitung von Süßlupinen ist dieses Verfahren von Nachteil, da hier ebenfalls antinutritive Stoffe, wie z. B. Oligosaccharide, Bitterstoffe, etc., in der Lupinenmilch enthalten sind, die im menschlichen Verdauungstrakt unangenehme Nebeneffekte bewirken, wie z. B. Flatulenzen.

- 3 -

Außerdem gibt der Stand der Technik keinerlei Hinweise auf die Nutzung weiterer wertvoller Inhaltstoffe der zu verarbeitenden proteinhaltigen Pflanzen, die beispielsweise in Form von Ballaststoffen vorliegen können.

Die Erfindung hat daher die Aufgabe, ausgehend von dem vorgenannten Stand der Technik ein Verfahren zur Verarbeitung proteinhaltiger Pflanzen, insbesondere von Lupinen, vorzuschlagen, mittels dem Proteine und weitere insbesondere für die Ernährung wertvolle Stoffe so aufbereitet werden, daß diese ohne unerwünschte Nebenwirkungen für die Herstellung von Nahrungsmittel und Futtermittel, aber auch für andere Zwecke, z.B. als technische Rohstoffe, verwendbar sind.

Diese Aufgabe wird durch die kennzeichnenden Merkmale des Anspruchs 1 gelöst.

Durch die in den Unteransprüchen genannten Maßnahmen sind vorteilhafte Weiterbildungen und Ausführungen der Erfindung möglich.

Dementsprechend werden bei einem erfindungsgemäßen Verfahren wenigstens zwei Extraktionen durchgeführt, wobei in einer Extraktion antinutritive Inhaltsstoffe, z. B. Alkaloide, Oligosacharide, etc., der Pflanzen bzw. der Pflanzenbestandteile abgetrennt werden und in der anderen Extraktion Proteine extrahiert werden.

Durch dieses Verfahren ist es möglich, eine mit Proteinen angereicherte Fraktion zu gewinnen, die problemlos im Lebensmittelbereich verwendbar ist, da antinutritive Stoffe extrahiert sind. Je nach Ausgangspflanze kann jedoch auch die Fraktion der antinutritiven Stoffe, z.B. als Pflanzenschutzmittel, Pflanzestärkungsmittel, in der Medizin, o.ä., weiterverwendet werden. Auch die dritte aus

- 4 -

den beiden Extraktionen hervorgehende Fraktion kann bei bestimmten Ausgangspflanzen, wie Lupinen oder dergleichen, wertvolle Inhaltstoffe, z.B. Ballaststoffe, Vitamine, etc., beinhalten.

Vorzugsweise werden die Pflanzen und/oder die Pflanzensamen vor den Extraktionen zerkleinert, um die Oberfläche, an der das oder die Extraktionsmittel angreifen können, zu vergrößern. Zur Erhöhung der Ausbeute empfiehlt es sich, die Pflanzen und/oder Pflanzensamen soweit zu zerkleinern, z. B. zu mahlen, bis eine grießförmige Struktur erreicht wird. Gute Ergebnisse wurden mit einem Grieß erzielt, der Korngrößen zwischen 200 und 600 Mikrometer aufweist.

Da das so vorliegende Rohprodukt aus den Pflanzen bzw. deren Samen u. a. auch Fette und entsprechende Enzyme zur Aufspaltung dieser Fette, sogenannte Lipoxygenasen enthält, empfiehlt es sich, dieses Rohprodukt vor der ersten Extraktion einer Behandlung zu unterziehen, bei der die genannten Enzyme inaktiviert werden. Hierdurch wird verhindert, daß im Rohprodukt bzw. in den aus dem beschriebenen Verfahren hervorgehenden Verfahrensprodukten bei entsprechender Lagerung eine Oxidation der vorhandenen ungesättigten Fettsäuren stattfindet. Eine solche Oxidation führt zu einem ranzigen Geschmack, was eine Verwendung im Lebensmittelbereich beeinträchtigen würde. Auch der Keimeintrag in die verwendete Anlage wird durch die vorgeschlagene Behandlung erheblich reduziert.

Die Inaktivierung solcher Enzyme kann beispielsweise thermisch durch Wärmeeinwirkung bewirkt werden. Durch die Kombination der Einwirkung von Wärme und Feuchtigkeit wird die Inaktivierung von Enzymen verbessert. Daher wird die Inaktivierung bevorzugt durch Blanchieren durchgeführt. Dieses Blanchieren wird vorzugsweise mit Wasserdampf

- 5 -

durchgeführt. Denkbar wäre jedoch u.a. auch ein kurzes Heißwasserbad.

Dieses Dämpfen bewirkt als weiteren Vorteil, daß durch den Dampf die in Hohlräumen, wie Poren etc., des Rohproduktes vorhandene Luft verdrängt wird. Bringt man anschließend dieses Rohprodukt in eine Umgebung von kaltem Extraktionsmittel, so kondensiert der in diesen Hohlräumen befindliche Wasserdampf und das Extraktionsmittel wird in diese Hohlräume eingezogen. Das Rohmaterial wird so gewissermaßen mit Extraktionsmittel imprägniert. Es kommt somit zu einer Verbesserung der Oberflächenbenetzung mit dem Extraktionsmittel, wodurch die Effizienz der Extraktion gesteigert wird. Bevorzugt finden diese Vorgänge in einem geschlossenen System, d. h. einem geschlossenen Reaktionsbehälter statt.

Um das Verhältnis von Proteinen zu Ballaststoffen bereits im Vorfeld vor der Durchführung der erfindungsgemäßen Extraktionen zu verbessern, empfiehlt es sich, lediglich die Pflanzensamen zu verarbeiten. Durch Schälen der Samen vor dem Zerkleinern kann bereits zu diesem Zeitpunkt ein erheblicher Anteil von Ballaststoffen abgetrennt werden. Die Samenschalen selbst können insbesondere in vermahlener Form als Ballaststoff weiterverarbeitet werden, z. B. für die Verwendung im Lebensmittel- oder Futtermittelbereich. Denkbar wäre jedoch auch ein Einsatz auf technischem Gebiet, z. B. als Dämmaterial auf dem Bausektor, usw..

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich besonders gut für die Verarbeitung von Lupinen. Es hat sich gezeigt, daß bei der Verarbeitung von Lupinen bzw. von Lupinensamen nahezu geschmacksneutrale Produkte gewonnen werden können, die sich durch hohe Anteile hochwertiger Proteine und hochwertiger, d. h. fermentierbarer Ballaststoffe auszeichnen. Das Verfahren eignet sich sowohl für die Verarbeitung von

Bitterlupinen als auch von Süßlupinen, da auch die letzteren, insbesondere in Form von den bereits genannten Oligosacchariden, antinutritive Stoffe enthalten, die wie oben angegeben zur Verwendung in Lebensmitteln ungeeignet sind. Vorteilhaft ist bei der Verarbeitung der Bitterlupine, daß die bitterstoffhaltige Fraktion, die aus einer der beiden Extraktionen resultiert, wie bereits erwähnt zusätzlich als Pflanzenschutzmittel, Pflanzenstärkungsmittel, zu medizinischen Zwecken, etc. weiterverwendbar ist.

Da insbesondere Wasser als Extraktionsmittel für die Verwendung im Lebensmittelbereich hervorragend geeignet ist, empfiehlt es sich, wenigstens eine der erfindungsgemäßen Extraktionen mit Wasser als Extraktionsmittel durchzuführen. Die Ausbeute der entsprechenden Extraktion kann durch eine Veränderung des pH-Wertes optimiert werden.

Einen besonderen Vorteil bietet die Erkenntnis, daß beide erfindungsgemäße Extraktionen mit Wasser als Extraktionsmittel durchführbar sind. Hierbei wird der Umstand genutzt, daß bei einer Extraktion im sauren Milieu der wesentliche Anteil der vorhandenen grundsätzlich wasserlöslichen Proteine nicht in Lösung geht und somit im wesentlichen nur die antinutritiven Stoffe extrahiert werden.

Vorteilhafterweise werden beide Extraktionen bei Atmosphärendruck durchgeführt, da somit der Aufwand beim Erstellen und Betrieb einer entsprechenden Umgebung in Grenzen gehalten wird. Weiterhin wird wenigstens eine der beiden Extraktionen mit Kaltwasser, d. h. in einem Temperaturbereich zwischen 15°C und 25°C betrieben. Hierdurch werden mikrobiologische Aktivitäten, insbesondere ein unerwünschtes Bakterienwachstum, während des Verfahrens weitgehend vermindert.



Daher sind zwei Extraktionen nacheinander mit Wasser als Extraktionsmittel möglich, wobei die erste Extraktion im sauren Milieu und die zweite Extraktion im alkalischen Milieu stattfindet. Vorzugsweise wird die erste Extraktion bei einem pH-Wert von 3,5 bis 5,5 durchgeführt, wobei besonders gute Ergebnisse zwischen 4,5 und 5,0 erzielt wurden. Bei der zweiten Extraktion empfiehlt es sich, mit einem pH-Wert größer als 7,5, vorzugsweise größer als 8 zu arbeiten. Durch gezielte Variation des pH-Wertes in der ersten und/oder zweiten Extraktion ist eine selektive Auswahl von bestimmten Proteinen möglich.

Aus der zweiten Extraktion resultieren somit zwei Fraktionen, wobei die eine proteinangereichert und die andere proteinabgereichert ist. Durch die Vorschaltung der ersten Extraktion zur Entfernung der antinutritiven Stoffe sind beide Fraktionen der Verarbeitung zum Nahrungsmittel zugänglich und verursachen insbesondere keine unerwünschten Nebenwirkungen, z. B. Flatulenzen.

Die Proteinausbeute läßt sich steigern, indem aus dem von der ersten sauren Extraktion vorliegenden Extrakt die dort in Lösung befindlichen Restbestandteile von Proteinen ausgefällt werden, z. B. durch Hitze fällung, Zugabe von Alkohol, usw. Durch anschließende Trennung, beispielsweise mittels einer Zentrifuge, erhält man ein proteinhaltiges Sediment, das zur weiteren Verarbeitung in die erste saure Extraktionsstufe zurückgeführt wird, durch die diesem Sediment etwaige Rückstände von Bitterstoffen oder sonstigen antinutritiven Stoffen entzogen werden. Anschließend wird das gesamte Sediment aus dem pflanzlichen Rohstoff sowie dem genannten Sediment hervorgehende Raffinat gemeinsam weiterverarbeitet.

Ebenso wie die vorgenannte Proteinfällung kann der Extrakt aus der ersten sauren Extraktion auch einer Ultrafiltration

- 8 -

(u. U. in Kombination mit einer Proteinfällung) unterzogen werden und der hieraus resultierende Rückstand wieder der ersten sauren Extraktion zugeführt werden.

Vorteilhafterweise werden eine oder beide der genannten Extraktionen mehrstufig durchgeführt, wobei vorzugsweise ein Gegenstromverfahren eingesetzt wird. Derartige Extraktionsverfahren, bei dem stufenweise das Extraktionsmittel angereichert und im Gegenstrom das aus den jeweiligen Extraktionsstufen hervorgehende Raffinat abgereichert wird, sind bereits bekannt. In der ersten (sauren) Extraktion wurde mit einer neunstufigen Ausführung eine gute Ausbeute bei der Extraktion der antinutritiven Stoffe erzielt. Bei der zweiten (alkalischen) Extraktion, d. h. bei der Extraktion der Proteine hat sich ein zweistufiges Verfahren bewährt. Die Auftrennung der bei den Extraktionen vorliegenden Suspensionen wird bevorzugt mittels der Schwerkraft oder durch mechanische Trennung, z. B. durch Sedimentation, durch Zentrifugieren, durch Filtration, durch Pressen etc., durchgeführt.

Aus der vorbeschriebenen zweiten Extraktion gehen, wie oben angegeben, zwei Fraktionen hervor. Zum einen liegt eine proteinangereicherte Proteinmilch vor, während auf der anderen Seite ein Feststoffraffinat gewonnen wird, das bei einem gewissen Restanteil von Proteinen mit wertvollen, d. h. fermentierbaren Ballaststoffen angereichert ist. Dieses Raffinat kann unmittelbar im Lebensmittelbereich zur Ballaststoffanreicherung, beispielsweise in Backwaren, Getränken, Wurst, Frischprodukten oder dergleichen, verwendet werden.

Je nach Ausgangspflanze kann in der Proteinmilch ein bestimmter Fettanteil vorliegen. Es empfiehlt sich, diesen Fettanteil wenigstens teilweise abzutrennen, wobei eine mechanische Fettabtrennung, beispielsweise mittels ein r

Zentrifuge, im Lebensmittelbereich am unbedenklichsten erscheint, da hierbei keinerlei Chemikalien zugesetzt werden. Eine Fettabtrennung kann im übrigen bereits vor oder während einer oder mehreren Extraktionsstufen der ersten Extraktion und/oder auch vor oder während einer oder mehreren Extraktionsstufen der zweiten Extraktion durchgeführt werden.

Die andere Fraktion aus der zweiten Extraktion stellt eine proteinhaltige Milch dar. Aus dieser Proteinmilch können nun Frischprodukte auf pflanzlicher Basis, ähnlich wie Käse, Joghurt, Quark etc. durch weitere Verarbeitung gewonnen werden.

Die Proteinmilch kann jedoch auch zu einem Proteinkonzentrat bzw. -isolat weiterverarbeitet werden. Hierzu wird bevorzugt eine Proteinfällung durchgeführt, wofür beispielsweise eine Enzymfällung, eine Fällung durch Koagulationsmittel, eine Hitze- und/oder Säurefällung jeweils alleine oder in beliebiger Kombination miteinander in Frage kommt. Auch ein Membrantrennverfahren wäre für die Proteinisolation oder -konzentration anwendbar.

In einem vorteilhaften Ausführungsbeispiel der Erfindung werden die Proteine mit Säure ausgefällt, wobei ggf. im Anschluß daran eine Hitzefällung durchgeführt wird.

Als Koagulationsmittel kämen beispielsweise  $\text{Ca SO}_4$ ,  $\text{Mg SO}_4$ ,  $\text{Na}_2 \text{ SO}_4$  oder organische Stoffe wie Glucano- -Lacton, in Frage.

Nach der Trocknung der ausgefällten Bestandteile erhält man somit ein hochkonzentriertes proteinhaltiges Produkt. Dieses proteinhaltige Produkt wiederum eignet sich vorzüglich für den Einsatz im Lebensmittel- und Futtermittelbereich. Es kann jedoch auch in allen anderen Verwendungen von Protein n, z. B. im Bereich der Pharmazie oder im Bereich der

- 10 -

sogenannten technischen Proteine, insbesondere für die Herstellung von biologisch abbaubaren Kunststoffen oder Baustoffen, beispielsweise für Folien, Klebstoffe, Farben, etc., Verwendung finden.

Die Funktionalität, d. h. der Einfluß auf das chemische/physikalische Verhalten auf Systeme, z. B. Lebensmittelsysteme, des Proteinisolats bzw. -konzentrats sowie aller anderen beschriebenen Zwischen- oder Endprodukte kann bereits bei einer der beiden Extraktionen, vorzugsweise der zweiten, d.h. der alkalischen, Extraktion aus dem pflanzlichen Ausgangsstoff beeinflußt werden. Diese Beeinflussung der Funktionalität spielt bei der Anpassung der Proteine an die jeweiligen Anforderungen eine Rolle. Zur Änderung der Funktionalität können beispielsweise Zusatzstoffe beigesetzt werden oder Verfahrensparameter, wie Temperatur, pH-Wert, usw. variiert werden. Als Zusatzchemikalien kommen hierbei Oxidationsmittel, Substitutionsmittel, Metallionen (insbesondere zweiwertige, wie z. B.  $\text{Ca}^{++}$ ) oder ähnliches in Betracht.

Weiterhin ist es möglich, sowohl die Proteinsmilch als auch das daraus erhaltene Proteinkonzentrat bzw. -isolat durch Hydrolyse, z. B. durch enzymatische Hydrolyse, Säurehydrolyse, etc. aufzuspalten. Das hieraus resultierende Hydrolysat, das ggf. noch einer Aufreinigung, Eindampfung und/oder Trocknung zu unterziehen ist, findet wiederum Verwendung in den unterschiedlichsten Bereichen, z. B. bei Lebensmitteln oder in der technischen Anwendung wie oben angeführt. Im Lebensmittelbereich können daraus unter anderem Sportlerpräparate oder Aufbaupräparate für Kranke hergestellt werden.

Durch die Wahl eines oder mehrerer bestimmter Enzyme und/oder Mikroorganismen können die Proteine selektiv gespalten werden. Falls eine Aufreinigung zur Gewinnung eines

- 11 -

bestimmten Hydrolysats notwendig ist, so kann diese beispielsweise mittels eines Membrantrennverfahrens durchgeführt werden.

Zu erwähnen ist weiterhin, daß nach der oben angeführten Proteinfällung eine flüssige Molke vorliegt, die einen Restanteil von Proteinen beinhaltet, wobei diese Proteine höchst wasserlöslich sind. Auch diese höchst wasserlöslichen Proteine sind bei Bedarf z.B. durch ein Membrantrennverfahren, insbesondere durch Ultrafiltration zu gewinnen. Sie können entweder unmittelbar genutzt oder weiter verarbeitet werden. Man kann sie auch bei Bedarf dem durch die Proteinfällung gewonnenen Proteinisolat bzw. -konzentrat begeben.

Ein Ausführungsbeispiel der Erfindung ist in der Zeichnung dargestellt und wird anhand der nachfolgenden Beschreibung näher erläutert.

Im einzelnen zeigen

Fig. 1 ein Blockdiagramm, das die Vorbereitung der pflanzlichen Rohstoffe vor der Durchführung der erfindungsgemäßen Extraktionen veranschaulicht;

Fig. 2 ein Blockdiagramm, aus dem ersichtlich ist, wie aus den pflanzlichen Rohstoffen in den zwei erfindungsgemäßen Extraktionen verschiedene Fraktionen gewonnen werden,

Fig. 3 ein Blockdiagramm, aus dem die Verarbeitung eines aus einer Extraktion hervorgehenden Raffinats zum verkaufsfähigen Produkt hervorgeht,

- 12 -

Fig. 4 ein Blockdiagramm das die Verarbeitung einer erfindungsgemäßen Proteinmilch darstellt und

Fig. 5 ein Blockdiagramm, das die Herstellung von Frischprodukten veranschaulicht.

Der Verfahrensgang wird im folgenden an Hand der Verarbeitung von Lupinensamen beschrieben. Wie bereits angeführt, können auf die gleiche Weise auch andere proteinhaltige Pflanzen und insbesondere nicht nur Pflanzensamen verarbeitet werden.

Das Verfahren gemäß Fig. 1 beginnt mit bereitgestellten Lupinensamen 1, die ggf. zuvor einer Reinigung unterzogen wurden, um Steine, Sand oder sonstigen Besatz abzutrennen. Dabei wird eine magnetische Abscheidung von Eisenbestandteilen, die unter Umständen durch maschinelle Aberntung, Transport und Lagerung in die Lupinensamen gelangen können, durchgeführt.

Die Lupinensamen 1 werden in einem Schälvorgang 2 geschält. Dies kann beispielsweise mittels eines Unter- oder Oberläuferschälgangs oder eines Prallschälers bewerkstelligt werden. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, die Lupinensamen vor der Schälung der Größe nach zu sortieren. Über einen Schalenseparator werden die Schalen von den Kernen getrennt und entweder zwischengelagert oder weiter verarbeitet. Die Kerne werden sodann in einem Mahlvorgang 3 mit zwischengeschalteter Sichtung solange gemahlen, z. B. mittels eines Walzenstuhls, bis die Korngröße im gewünschten Korngrößenspektrum liegt. Sollten im Lupinenmehl noch Schalenanteile enthalten sein, so können diese bei Bedarf über einen Windsichter separiert werden.

Die nun anschließende Blanchierung 4 dient zur Inaktivierung von Enzymen. Wie bereits erwähnt, wird hier insbesondere die Lipooxygenase inaktiviert, durch die ansonsten die im

Lupinenmehl vorhandenen Fette wie o. a. oxidiert werden könnten. Die Blanchierung 4 wird mittels Dampf durchgeführt, wobei die Temperatur-Zeit-Belastung so gewählt ist, daß die Lupinenproteine ihre native Form beibehalten. Es hat sich bewährt, die Blanchierung bei ungefähr 92° C, einem Umgebungsdruck von 1 bar für eine Zeitdauer von ungefähr zwei Minuten durchzuführen. Die Blanchierung kann beispielsweise in einem kontinuierlich betriebenen Bandblancheur durchgeführt werden, bei dem ein kontinuierlicher und schonender Produktmassenstrom gewährleistet ist.

Nach der Blanchierung 4 steht das blanchierte Mehl für die erfindungsgemäßen Extraktionen 5 bereit.

Mit gestrichelten Linien ist in Fig. 1 weiterhin dargestellt, daß auch die abgetrennten Samenschalen einem Mahlvorgang 6 unterzogen werden können und ebenso wie die Kerne nach einer Blanchierung dem erfindungsgemäßen Extraktionsverfahren 5 zuführbar sind. Das gesamte, nach der Entschälung stattfindende Verfahren ist jedoch für die Kerne getrennt von den Schalen durchzuführen. Die Fig. 1 darf nicht dahingehend mißverstanden werden, daß lediglich die Mahlvorgänge 3 und 6 getrennt ablaufen würden. Aus der Verarbeitung der Schalen analog dem im folgenden für die Kerne beschriebenen Verfahren resultiert ein Ballaststoffkonzentrat oder -isolat, wie weiter unten noch erläutert wird.

Die Verfahrensschritte gemäß Fig. 2 gehen aus von einem Rohprodukt 7, wie es aus der vorbeschriebenen Blanchierung 4 des Lupinenmehls aus den zermahlenden Kernen hervorgeht. Dieses Rohprodukt 7 wird einer ersten Extraktion 8 unterzogen. Diese erste Extraktion ist mit frischem Trinkwasser als Lösungsmittel im sauren Milieu durchführbar. Der pH-Wert soll sich hierbei in der Nähe des isoelektrischen Punkts der Lupin nproteine bewegen, d. h. in der Nähe von 4,5 liegen. Die Einstellung des pH-Wertes kann z.B. mittels

- 14 -

Schwefelsäure ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) und/oder Phosphorsäure ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) vorgenommen werden.

Es hat sich gezeigt, daß durch ein solches Verfahren, insbesondere in Verbindung mit einer Gegenstromextraktion in mehreren Stufen, Alkaloide sowie weitere antinutritive Stoffe wie die bereits mehrfach erwähnten Oligosacharide bis auf unwesentliche Spuren aus dem Raffinat extrahiert werden können. Die Gegenstromextraktion kann in einer Rührkesselkaskade durchgeführt werden. Jede Stufe umfaßt hierbei einen Rührbehälter mit Rührwerk, einen Dekanter sowie eine Pumpe zur Speisung des Dekanters. Vorzugsweise werden die Rührbehälter mit einer Kühlvorrichtung verbunden, um dem Prozeß die durch die Dekanter eingetragene Energie zu entnehmen. Damit die Lupinenproteine ihre native Form beibehalten und die Löslichkeit der Proteine zur Erhöhung der Proteinausbeute niedriger gehalten wird, wird diese Extraktion mit Kaltwasser (z. B. bei einer Temperatur zwischen  $15^\circ\text{C}$  und  $25^\circ\text{C}$ ) betrieben.

Die beispielsweise neunstufig aufgebaute Gegenstromextraktion geschieht so, daß das Lupinenmehl in der ersten Stufe und das Lösungsmittel (frisches Trinkwasser) in der neunten Stufe in die Extraktion eintritt. Das von antinutritiven Stoffen abgereicherte Mehl aus der ersten Stufe wird so dann in die zweite Stufe gegeben. Das geringfügig mit antinutritiven Stoffen angereicherte Lösungsmittel aus der neunten Stufe dient zur weiteren Abreichung des Mehls in der achten Stufe. Allgemein läßt sich sagen, daß jeweils das Mehl aus der Extraktionsstufe  $n$  der Extraktionsstufe  $n + 1$  zugeführt wird, während das Lösungsmittel im Gegenstrom aus der Extraktionsstufe  $n$  der Extraktionsstufe  $n - 1$  zugeführt wird. Der die antinutritiven Stoffe enthaltende Extrakt verläßt also die Extraktion aus der ersten Stufe, während das extrahierte Raffinat aus der neunten Stufe der Extraktion hervorgeht. In jeder dieser Stufen wird folglichweise ine



Mehl-Lösungsmittel-Suspension angerührt und wieder in ein Raffinat (feuchter Feststoff) und Extrakt (wässriger Pflanzenextrakt) aufgetrennt.

In dem Extrakt 9 sind somit die wesentlichen Anteile der antinutritiven Stoffe enthalten, während mit dem Raffinat 10 ein pflanzliches Produkt vorliegt, das einen wertvollen Anteil sowohl an Proteinen als auch an verdaubaren Ballaststoffen aufweist. Dieses Raffinat 10 kann bereits zur Protein- und Ballaststoffanreicherung in Lebensmitteln oder Futtermitteln Verwendung finden. Die mögliche Weiterverarbeitung zu einem verkaufsfertigen Produkt wird weiter unten erläutert.

Das Raffinat 10 kann erfindungsgemäß mit einer zweiten Extraktion 11 weiter aufgeschlossen werden. Diese Extraktion wird im vorliegenden Ausführungsbeispiel ebenfalls mit Wasser als Lösungsmittel durchgeführt, wobei nunmehr auf ein alkalisches Milieu zu achten ist. Hierbei ist zu beachten, daß das Löslichkeitsmaximum für die Proteinextraktion in etwa im Bereich des pH-Werts 8,5 oder höher liegt.

Der pH-Wert kann jedoch, wie oben angegeben, variiert werden, um die Funktionalität der Proteine zur Anpassung an bestimmte Verwendungszwecke der Endprodukte des beschriebenen Verfahrens zu variieren. Eine Variation der Funktionalität der Endprodukte kann ebenfalls durch die Veränderung der Prozeßtemperatur oder durch Zugabe von Zusatzstoffen durchgeführt werden. Die genannten Maßnahmen zur Veränderung der Funktionalität können dabei von Stufe zu Stufe während der Extraktion verschieden sein.

Die Einstellung des pH-Wertes kann beispielsweise über Zugaben von NaOH,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  und/oder KOH geschehen, wobei die beiden letztgenannten Stoffe für die Verwendung in

- 16 -

Lebensmitteln vorzuziehen sind, da Natrium ohnehin in hohem Maße in Nahrungsmitteln vorhanden ist.

Auch die zweite Extraktion ist mit Kaltwasser bei 15°C- 25°C durchführbar. Hierbei ist wiederum gewährleistet, daß die Proteine nicht denaturiert werden.

Im vorliegenden Ausführungsbeispiel wird die Proteinextraktion ebenfalls im Gegenstromverfahren jedoch mit zwei Stufen durchgeführt. Auch in der zweiten Extraktion können die oben angegebenen Maßnahmen zur Veränderung der Funktionalität entsprechend angewandt werden.

Nach Abschluß dieser zweiten Extraktion liegt ein Raffinat 12 vor, das einen hohen Anteil von Ballaststoffen enthält, während der Extrakt 13 eine mit Proteinen angereicherte Proteinmilch darstellt.

Sowohl das aus der ersten Extraktion 8 hervorgehende Raffinat 10 als auch das Raffinat 12 der zweiten Extraktion 11 kann bereits unmittelbar als Rohstoff für die Lebensmittel bzw. für die Futtermittelproduktion verwendet werden. Vorteilhafterweise werden die Raffinate den im folgenden an Hand von Fig.3 erläuterten Verfahrensschritte unterzogen, um zu einem verkaufsfertigen Produkt zu gelangen.

Ausgangspunkt ist jeweils das unmittelbar aus der entsprechenden Extraktion hervorgehende Raffinat 10 oder 12, dieses wird so dann getrocknet 33. Bei Bedarf können sich noch ein Mahlvorgang 34 und/oder eine Kühlungsphase 35 anschließen. Das so verarbeitete Endprodukt aus dem Raffinat 10 oder 12 kann anschließend beispielsweise in Pulver- oder Grießform verpackt 36, z. B. abgesackt werden. Somit liegen hier zwei weiterverwertbare Endprodukte des erfindungsgemäßen Verfahrens vor, die sich durch ein

unterschiedliches Verhältnis zwischen Ballaststoffgehalt und Proteingehalt unterscheiden.

Die aus der zweiten (alkalischen) Extraktion 11 hervorgehende Proteinmilch 13 kann zur Herstellung verschiedenartigster proteinhaltiger Erzeugnisse dienen. In dem Prozeßablauf gemäß Fig. 4 sind in vereinfachter Darstellung die verschiedenen Verfahrenswege veranschaulicht. Aus der Proteinmilch können beispielsweise diverse Fischprodukte 14, wie Joghurt, Quark, Käse und vieles andere mehr hergestellt werden. Auf den grundlegenden Verfahrensablauf hierbei wird weiter unten eingegangen.

Eine weitere Verarbeitungsmöglichkeit besteht darin, mittels enzymatischer Hydrolyse die Proteine der Proteinmilch aufzuspalten. Je nach Auswahl des Enzyms können hier funktionspezifische Hydrolysate 15 gewonnen werden. Gegebenenfalls kann hierbei noch eine Aufreinigungsstufe zwischen Enzymen (Proteasen) selektiv gewonnen Peptide jeweiligen Enzymen (Proteasen) selektiv gewonnen Peptide können unter anderem im Lebensmittelbereich, z. B. für Sportlerpräparate oder Krankenaufbaupräparate verwandt werden. Die Hydrolysate 15 können wiederum getrocknet als Pulver aber auch in flüssiger Form gehandelt werden.

Die Proteine der Proteinmilch 13 können auch in konzentrierter Form gewonnen werden. Hierzu müssen sie von der Molke getrennt werden. Zur Abtrennung der Proteine können diese beispielsweise einer Proteinfällung 16 unterzogen werden. Wie bereits erwähnt, kann die Proteinfällung 16 in einer Hitzefällung oder einer Säurefällung oder einer Kombination beider Fällungsarten bestehen. Nach der Abtrennung, beispielsweise mit Hilfe einer Zentrifuge liegt somit eine Molke, die nur noch höchst wasserlösliche Proteine enthält, sowie eine feuchte proteinhaltige Feststoffmasse vor. Eine andere Methode der Abtrennung der Proteine besteht

- 18 -

in einem Membrantrennverfahren 18, z. B. ein r Ultrafiltration. Auch hieraus ist unmittelbar ein feuchtes proteinhaltiges Produkt zu gewinnen.

Die aus beiden Verfahren, der Ultrafiltration 18 und insbesondere der Proteinfällung 16 mit Abtrennung 17 resultierende Molke kann wiederum einer Ultrafiltration 19 zur Gewinnung der höchstwasserlöslichen Proteine unterzogen werden. Diese werden gemäß dem vorliegenden Diagramm anschließend dem zuvor gewonnen feuchten Feststoffprodukt beigelegt. Sie können jedoch auch getrennt einer eigenen Verwendung zugeführt werden.

Aus der feuchten Feststoffmasse kann beispielsweise durch Auspressen wiederum ein Frischprodukt 14 in Form eines stichfesten Quarks gewonnen werden. In Fig. 4 ist dies durch eine zu den Frischprodukten 14 hinführende Abzweigung im Flußdiagramm veranschaulicht.

Das feuchte Proteinisolat bzw. -konzentrat das aus den vorangegangenen Verfahrensschritten hervorgeht, kann zu einem Trockenprodukt durch eine Trocknung 20, z.B. eine Sprühtrocknung mit nachgeschaltetem Fließbett, wobei bei Bedarf eine anschließende Kühlphase 21 vorgesehen wird, verarbeitet und als Verkaufsprodukt abgesackt werden 22. Gegebenenfalls werden an beliebiger Stelle, z.B. vor der Trocknung 20, zur Neutralisation des Proteinsisolats bzw. -konzentrats oder zur Veränderung der Funktionalität Zusatzstoffe 23 beigelegt.

Das aus dem Verfahrensablauf gemäß Fig. 4 resultierende Proteinisolat bzw. -konzentrat kann in vielfältiger Weise im Lebensmittel bzw. Futtermittelbereich verwendet werden. Natürlich können ohne weiteres auch aus dem Trockenprodukt 22 die oben angeführten Frischprodukte 14 hergestellt werden. Allerdings ist es in der Regel mit weniger Aufwand verbunden,

- 19 -

die Frischprodukte 14 aus der Proteinmilch 13 unmittelbar herzustellen, da hierbei eine Trocknung entfällt. Ebenso steht das Trockenprodukt für eine Hydrolyse 15 zur Verfügung, wobei auch hier aus den gleichen Gründen die unmittelbare Verwendung der Proteinmilch 13 mit weniger Aufwand verbunden ist.

Außer dem Lebensmittel- und Futterbereich kann das Proteinisolat bzw. -konzentrat auch im Bereich der technischen Proteine verwendet werden. In Frage kommen hierfür, wie oben angegeben, Baustoffe oder Kunststoffe, z.B. Farben, Kleber, Folien, etc. Das Lupinenprotein verhält sich hierbei ähnlich wie das aus der Kuhmilch bekannte Kasein, das außer im Nahrungsmittelbereich ebenfalls bereits Verwendung für technische Produkte, beispielsweise bei Farben gefunden hat.

Weiterhin ist darauf hinzuweisen, daß auch die Lupinenmilch unter Umständen unmittelbar verwendbar ist. Ein Beispiel für die Notwendigkeit eines Milchersatzes ist die sogenannte Lactoseallergie, die hin und wieder auftritt, wobei die betroffenen Personen keinerlei lactosehaltigen Produkte aus Kuhmilch zu sich nehmen können. Hier kann unter Umständen mit der Proteinmilch Abhilfe geschaffen werden. Nicht nur die Proteinmilch als solches, sondern auch die bereits erwähnten Frischprodukte 14 auf Pflanzenbasis bieten in diesem Fall eine Alternative.

Die Frischprodukte 14 können (s. Fig. 5) durch Verfahren analog den aus der Kuhmilchverarbeitung bekannten Verfahren hergestellt werden. So kann die Proteinmilch 13 ggf. unter Zugabe von Zusatzstoffen 24, wie Mineralien oder Kohlehydrate ntweder einer Milchsäurebakterienfällung 25 oder aber einer enzymatischen Fällung 26 (sogenannte Labfällung) unterzogen werden.

- 20 -

Aus der Milchsäurebakterienfällung 25 ergeben sich , ggf. wiederum unter Zugabe von weiteren Zusatzstoffen 24, z. B. wiederum Kohlehydrate und Mineralien, Produkte ähnlich wie Joghurt 27, Quark 28, Sauermilch 29 sowie verschiedene Weichkäse- oder Frischkäsesorten 30. Bei der enzymatischen Fällung entsteht ein Quark 31, der mit oder ohne Zusatzstoffe 24 zu Hartkäse 32 verarbeitbar ist.

Außer den genannten Lebensmittelformen sind auch alle aus der Verarbeitung von Sojabohnen bekannte Proteinprodukte herstellbar. Zu erwähnen sind hier beispielsweise Tofu- oder tofuähnliche Produkte oder auch sogenannter Tempeh, der durch einen Ansatz aus Proteinquark und Pilzsporen nach einer kontrollierten Brutzeit gewonnen werden kann.

Das Proteinisolat bzw. -konzentrat wurde bereits mit Erfolg als Austauschstoff bei der Fertigung von Schmelzkäse eingesetzt. Der üblicherweise bei der Schmelzkäse als Ausgangsstoff verwendete Gouda konnte zu erheblichen Teilen durch ein Proteinisolat bzw. -konzentrat gemäß der Erfindung ausgetauscht werden.

Die vorbeschriebenen Verfahrensstadien haben feste und flüssige Produkte hervorgebracht, die die unterschiedlichsten Protein-Ballaststoffverhältnisse aufweisen. Von den bislang beschriebenen Produkten war das Raffinat 12, das aus der zweiten erfindungsgemäßen Extraktion hervorgeht, das Ballaststoffreichste.

Unterzieht man jedoch die beim Schälvorgang 2 (Fig. 1) separierten Schalen den gleichen Verfahrensschritten wie vorbeschrieben und durch die gestrichelten Linien in Fig. 1 angedeutet, insbesondere wenigstens einer der beiden Extraktionen n 8 und 11, so erhält man anst lle des Raffinats 12 ein Produkt, das fast ausschließlich Ballaststoffe enthält. Durch die erfindungsgemäßen Extraktionen,

- 21 -

insbesondere die erste Extraktion 8, sind auch aus diesem Ballaststoffkonzentrat oder -isolat alle wesentlichen antinutritiven Stoffe weitgehend entfernt.

Bei der Verarbeitung der Schalen kann je nach Ausgangspflanze eine Extraktion in neutralem Milieu oder ohne gezielte pH-Wert Einstellung das gewünschte Ballaststoffkonzentrat bzw. -isolat ergeben, sofern kein wesentlicher Proteinanteil mehr in den Schalen enthalten ist.

Verständlicherweise kann bei der Vielfalt aller möglichen Endprodukte aus dem vorgestellten Verfahren zur Verarbeitung proteinhaltiger Pflanzen bzw. Pflanzensamen nicht jede spezielle Anwendung und jedes spezielle Endprodukt im Detail beschrieben werden. Wesentlich ist jedoch die Entfernung der antinutritiven Stoffe, wodurch sowohl die beschriebenen Proteinisolate bzw. -konzentrate als auch die Ballaststoffkonzentrate und -isolate bzw. Mischformen aus Ballaststoffen und Proteinen gut verdauliche Produkte darstellen.

**Patentansprüche:**

1. Verfahren zur Verarbeitung proteinhaltiger und alkaloidhaltiger Pflanzen oder deren Bestandteile, wie Lupinen, oder dergleichen und insbesondere von deren Pflanzensamen, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens zwei separate Extraktionen (5) mit Wasser als Extraktionsmittel durchgeführt werden, wobei in einer Extraktion (8) antinutritive Stoffe (9) und in der anderen Extraktion (11) Proteine extrahiert werden und wobei beide Extraktionen unter Atmosphärendruck stattfinden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Pflanzen und/oder Pflanzenbestandteile (1), wie Pflanzensamen, etc., zerkleinert (3) werden.
3. Verfahren nach einem der vorgenannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Zerkleinerung (3) soweit durchgeführt wird, bis eine grießförmige Struktur vorliegt.
4. Verfahren nach einem der vorgenannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß eine Inaktivierung (4) von Enzymen stattfindet.
5. Verfahren nach einem der vorgenannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß Pflanzensamen (1) geschält (2) werden.
6. Verfahren nach einem der vorgenannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß Lupinen und/oder deren Bestandteile (1) verarbeitet werden.



7. Verfahren nach einem der vorgenannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens eine Extraktion (8, 11) mit Wasser als Extraktionsmittel durchgeführt wird.

8. Verfahren nach einem der vorgenannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß in beiden Extraktionen (5) Wasser als Extraktionsmittel verwendet wird, wobei in der ersten Extraktion (8) antinutritive Stoffe in einem sauren Milieu und in der zweiten Extraktion (11) Proteine in einem alkalischen Milieu extrahiert werden.

9. Verfahren nach einem der vorgenannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Wert bei der ersten (sauren) Extraktion (8) im Bereich von 3,5 bis 5,5 liegt.

10. Verfahren nach einem der vorgenannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Wert bei der zweiten (alkalischen) Extraktion (11) größer als (8) ist.

11. Verfahren nach einem der vorgenannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens eine Extraktion (8, 11) mehrstufig im Gegenstromverfahren durchgeführt wird.

12. Verfahren nach einem der vorgenannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß eine mechanische Fettabtrennung durchgeführt wird.

13. Verfahren nach einem der vorgenannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß aus der anfallenden Proteinsmilch (13) Proteine ausgefällt und/oder durch ein Membrantrennverfahren gewonnen werden.

14. Verfahren nach einem der vorgenannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Funktionalität wenigstens eines der Endprodukte durch Zugabe von Zusatzstoffen, Auswahl der Prozeßtemperatur und/oder Einstellung des pH-Wertes während

wenigstens einer Extraktionsstufe wenigstens einer der beiden Extraktionen (8, 11) variiert wird.

15. Ballaststoffangereichertes Pflanzenprodukt aus proteinhaltigen Pflanzen oder deren Bestandteile, dadurch gekennzeichnet, daß antinutritive Stoffe und/oder Proteine wenigstens teilweise extrahiert sind.

16. Proteinmilch auf Pflanzenbasis, insbesondere auf der Basis von Lupinen, dadurch gekennzeichnet, daß antinutritive Stoffe wenigstens teilweise extrahiert sind.

17. Proteinhaltiges Produkt, dadurch gekennzeichnet, daß es aus einer Proteinmilch gemäß Anspruch 16 herstellbar ist.

18. Proteinhydrolysat dadurch gekennzeichnet, daß es aus einer Proteinmilch nach Anspruch 16 und/oder aus einem proteinhaltigen Produkt nach Anspruch 17 herstellbar ist.

19. Frischprodukt nach einem der vorgenannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es wenigstens teilweise aus einer Proteinmilch gemäß Anspruch 16 und/oder einem proteinhaltigen Produkt gemäß Anspruch 17 herstellbar ist.

20. Ballaststoff- und proteinhaltiges Produkt aus der Verarbeitung proteinhaltiger Pflanzensamen, wie Lupinensamen, Sojabohnen oder dergleichen, wobei in einer Extraktion (8) antinutritive Stoffe (9) entfernt werden, dadurch gekennzeichnet, daß die Pflanzensamen vor der Extraktion (8) geschält (2) werden.

1/5

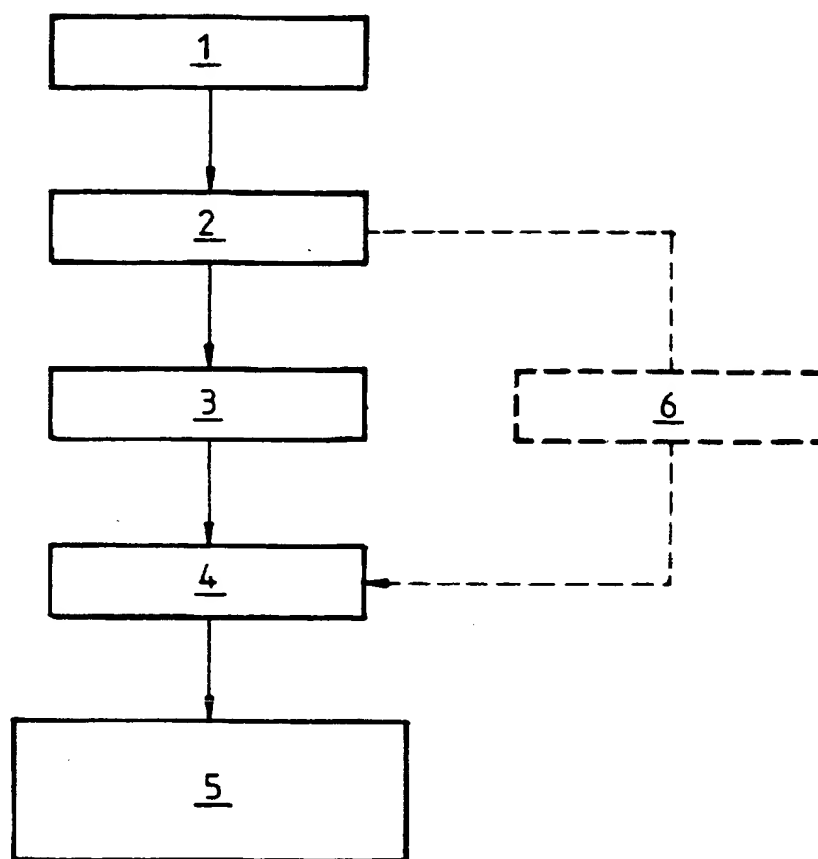


Fig. 1

2 / 5

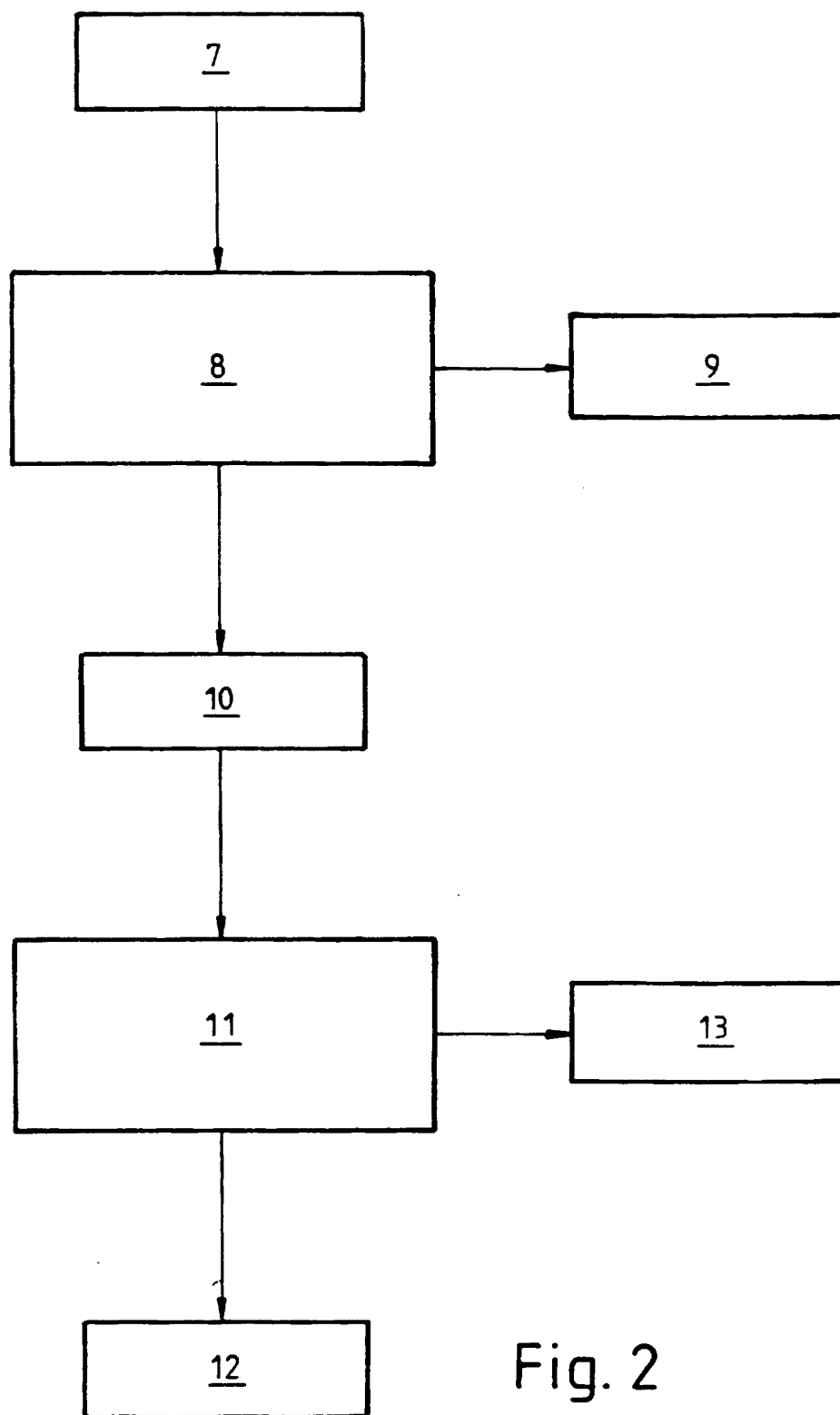


Fig. 2

3 / 5

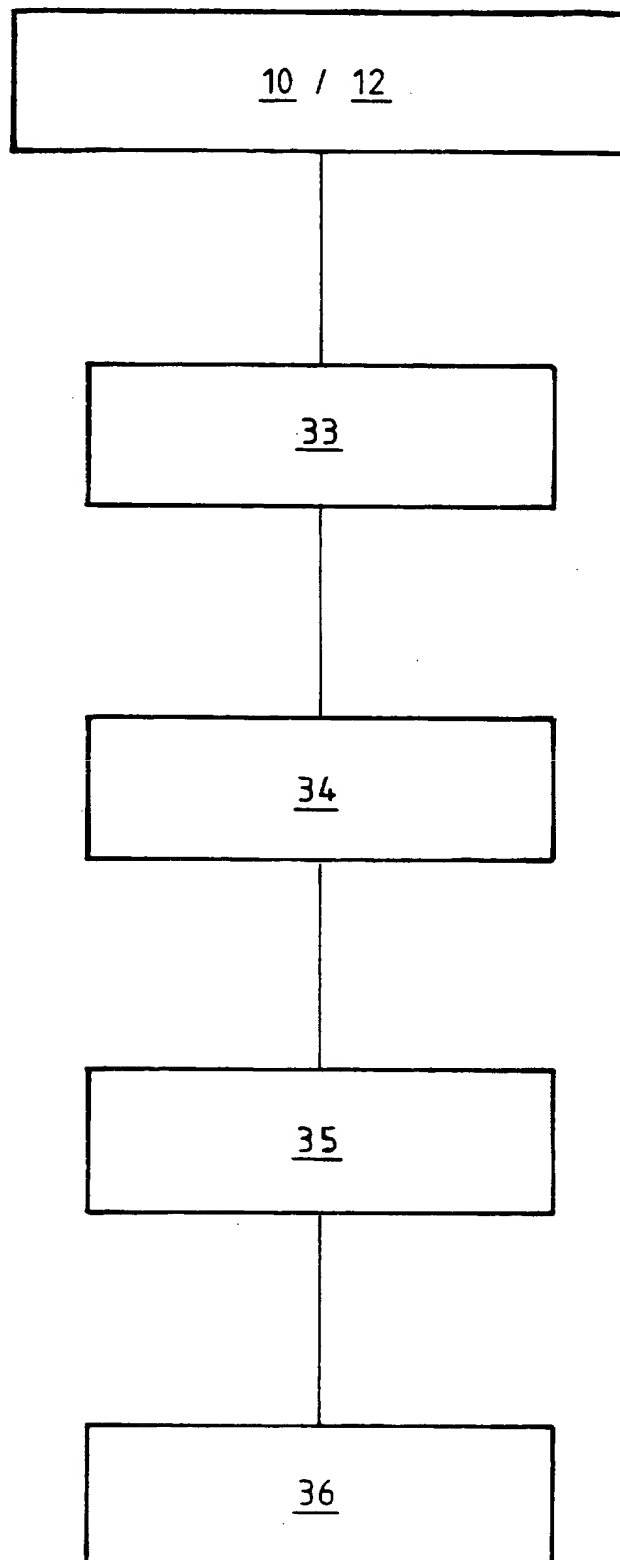


Fig. 3

4 / 5

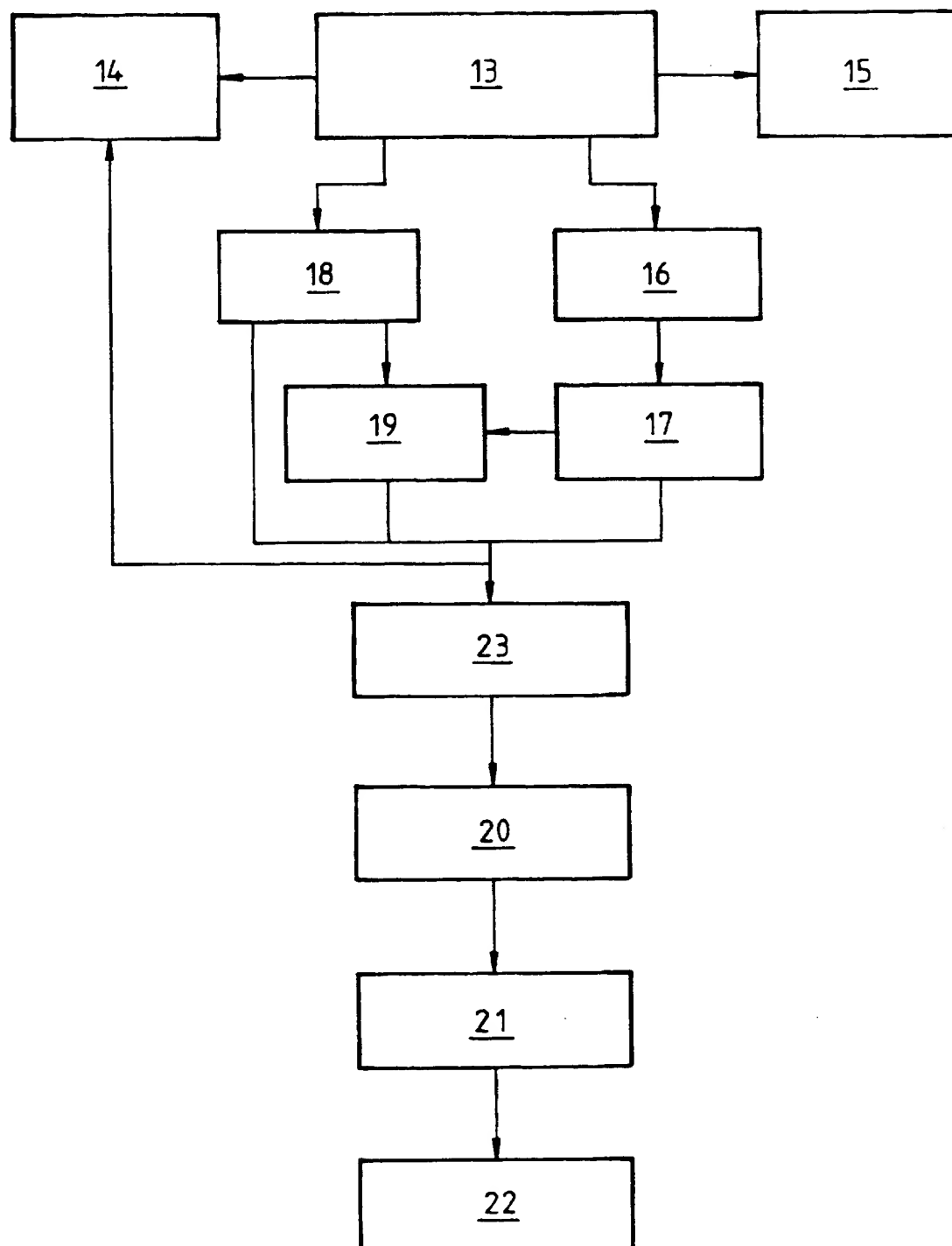


Fig. 4

5/5

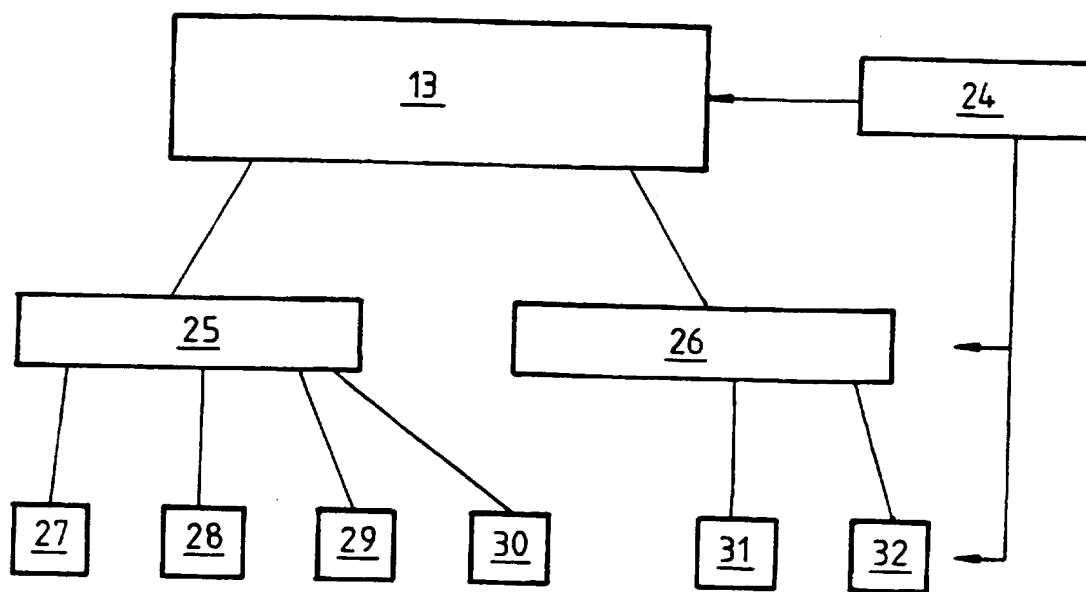


Fig. 5





(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

(11) Publication number:

**0 212 882**  
**A2**

(12)

## EUROPEAN PATENT APPLICATION

(21) Application number: 86305880.6

(51) Int. Cl.: B 02 C 4/44, B 02 C 4/30

(22) Date of filing: 30.07.86

(30) Priority: 07.08.85 US 763423

(71) Applicant: WOLVERINE CORPORATION, 30 Osgood Street, Methuen, MA 01844 (US)

(43) Date of publication of application: 04.03.87  
Bulletin 87/10

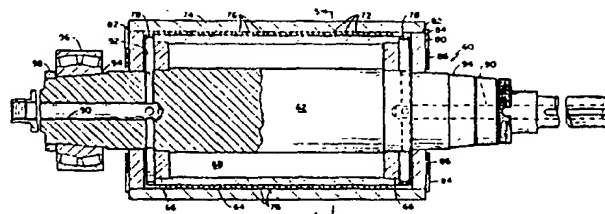
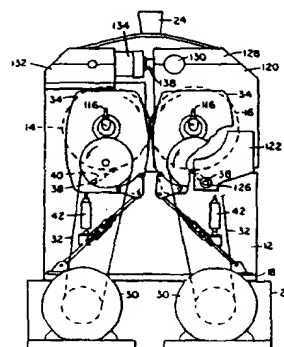
(72) Inventor: Buske, Walter E., Pleasant Valley Road, Amesbury Massachusetts 01913 (US)  
Inventor: Woodworth, Stanley, 440 North Avenue, Haverhill Massachusetts 01830 (US)

(84) Designated Contracting States: CH DE FR GB IT LI NL

(74) Representative: Bayliss, Geoffrey Cyril et al, BOULT, WADE & TENNANT 27 Fumival Street, London EC4A 1PQ (GB)

(34) Cereal flaking mill.

(57) A roll mill has a pair of rotatably mounted rolls (14, 16), together with means (30, 32, 34) for driving the rolls in opposite direction, guide means (24) for feeding material to be milled into the nip between the rolls and means beneath the rolls for collecting the milled product. Each roll includes a through shaft (160) on which a set (64, 74) of concentric sleeves are mounted with a spiral coolant flow passage (76) defined between the sleeves. The outer sleeve (74) is of hardened metal and a coolant inlet (110) at one end of the through shaft is in communication with the spiral flow path and a coolant outlet (116) at the other end of the through shaft is similarly in communication with the spiral coolant flow path. Disposed between the shaft and the set of concentric sleeves is nonmetallic expanding aggregate material (68) of lower density than that of either the shaft or the sleeves.



ACTORUM AG

EP 0 212 882 A2

CEREAL FLAKING MILL

This invention relates to mills, and more particularly to mills for production of cereal flakes from processed grains such as corn, wheat or rice, and to rolls for use in such flaking mills and the like.

In the production of cereal flakes, processed grains with additives in the form of pellets of about three-sixteenths inch dimension are passed through a flaking mill to produce flakes of about 0.015 inch thickness and a diameter of about one inch. As it is desired that the pellets be formed into flakes of uniform thickness for further processing such as toasting, and because of the hard pellets, large external forces (forces at the roll nip of over 100,000 pounds) are required to satisfactorily form the flakes and the dimensions of the nip between the flaking rolls must be controlled with precision. In addition the flaking process generates substantial quantities of heat which must be removed in order to satisfactorily produce cereal flakes of desired quality and uniformity.

In accordance with one aspect of the invention, there is provided a roll mill with opposed side frames between which are rotatably mounted a pair of rolls, together with means for driving the rolls in opposite directions, guide

means for feeding material to be milled into the nip between the rolls and means beneath the rolls for collecting the milled product. Each roll includes a through shaft on which a set of  
5 concentric sleeves are mounted with a coolant flow passage defined between the sleeves. Preferably the outer sleeve is of hardened metal and structure defining a spiral coolant flow path is disposed between the two sleeves, a coolant inlet  
10 at one end of the through shaft is in communication with the spiral flow path and a coolant outlet at the other end of the through shaft is similarly in communication with the spiral coolant flow path. Also preferably  
15 disposed between the shaft and the set of concentric sleeves is nonmetallic material (in a particular embodiment an expanding aggregate) of lower density than that of either the shaft or the sleeves.

20 In a preferred embodiment, one roll is fixed in position and the other roll is supported for movement toward and away from the fixed roll to vary the dimension between the nip of the two rolls, the adjustment mechanism including a double  
25 acting hydraulic cylinder mounted on the fixed frame member and having a rod secured to the auxiliary roll support frame and carrying a transducer for sensing the position of the rod to provide precise positioning of the moveable roll  
30 relative to the fixed roll.

In a particular embodiment, each roll has a diameter of about twenty six inches and a length of about forty inches and includes a through hardened alloy steel outer sleeve (of hardness greater than 50 Rockwell C), a steel inner sleeve, and a set of internal spiral cooling passages that are bounded by the steel sleeves. Coolant is flowed under turbulent conditions (Reynolds Number above 2000) through the cooling passages. An adjustable angle doctor blade with oscillating drive is associated with each roll. The system provides a roll nip force of approximately 250,000 pounds across the forty inch long nip and the deflection of each roll is less than one half thousandth inch. The mill produces quality cereal flakes of uniform thickness and high quality from processed grain pellets.

Other features and advantages of the invention will be seen as the following description of a particular embodiment progresses, in conjunction with the drawings, in which:

Figure 1 is a perspective view of a cereal flaking mill in accordance with the invention;

Figure 2 is an end view of the flaking mill shown in Figure 1;

Figure 3 is a side view of the flaking mill shown in Figure 1;

Figure 4 is a side elevational view (partially in section) of a flaking roll employed in the flaking mill of Figure 1;

5 Figure 5 is a sectional view taken along the line 5-5 of Figure 4; and

Figure 6 is a sectional view (to an enlarged scale) showing aspects of the pivot and bearing support for the movable roll of the flaking mill shown in Figure 1.

DESCRIPTION OF PARTICULAR EMBODIMENT

10 The flaking mill shown in Figures 1-3 includes two heavy duty side frames 10,12 (seven inch thick solid hot rolled steel) between which flaking rolls 14, 16 (each about twenty- six inches in diameter and forty inches long) are mounted. Each  
15 side frame 10,12 has a base 18 that is mounted on concrete pedestal 20 by a five-sixteenths inch thick vibration pad. Grain pellets to be flaked are fed into feed chute 24 for flow into the nip of rolls 14,16 and the flaked product is  
20 discharged onto a transport conveyor disposed between pedestals 20.

Rolls 14,16 are driven by 100 horsepower AC motors 30, each of which is coupled to its corresponding roll via high torque drive belt 32  
25 and shaft mounted speed reducer 34. The speed of each roll is monitored by toothed gear 36 and cooperating magnetic pickup. An adjustable angle

doctor blade 40 associated with each roll is mounted on shaft 38 for pivoting movement as controlled by air cylinders 42, the two blades 40 being oscillated by drive 44 and cam 46 that  
5 produce an axial travel about one-eighth inch.

With reference to Figures 4 and 5, each flaking roll 14, 16 includes a steel shaft 60 that has a body section 62 of twelve inches outer diameter on which inner sleeve 64 (twenty- two  
10 inches in outer diameter and one and one quarter inches wall thickness) is secured by end plates 66 that are welded to body section 62 and to sleeve 64. The space between shaft 60 and sleeve 64 is filled with Por-rok expansion aggregate 68 that  
15 expands about 0.3 percent as it cures over an interval of two to three days and provides a rigid composite roll base of shaft 62, sleeve 64, endplates 66 and aggregate 68. Continuously welded on the outer surface of sleeve 64 are a  
20 series of four steel flats 72 (each of three-eighths inch by one half inch cross section) in a spiral with a pitch of one and one half inch and a lead of six inches. The outer surfaces of the spiral flats 72 are machined to a precision  
25 diameter of  $22 \frac{7}{16}$  inches. Outer sleeve 74 (a 4150 steel alloy forging that has an outer diameter of about 26 inches and a wall thickness of  $1 \frac{25}{32}$  inches and that is through hardened to

Rockwell C58-64) is shrink fitted over the spiral flats 72 to provide an interference fit of about 0.015-0.020 inch, and to define four spiral coolant circulation channels 76 between the inner surface of hardened outer sleeve 74 and the outer surface of inner sleeve 64. A ring 78 is welded to each end of sleeve 64 and end disks 80 are welded to shaft 60 and sealed to outer sleeve 74, the sleeve-disk joints being sealed by O-ring 82 and cap plates 84 with thermal insulation 86 disposed on one plate 80 between each seal disk 84 and the weld 78.

Formed in each end of each shaft 60 is a coolant flow passage that includes an axial portion 90 and four radial portions 92 that extend into the radial flow region between endplates 68 and 80 with rings 78 providing flow restrictions between those regions and the inlets and outlets of the coolant flow passages 76. Formed on the outer surface of the shaft 60 on either side of body section 62 is a tapered surface 94 on which a spherical roller bearing assembly 96 (SKF-23248K) is mounted and secured by ring nut 98. Seal plates 100, 102 carry split seals 104 and protect the bearings 96.

With reference to Figures 1, 3 and 6, coolant is flowed through inlets 110 and rotary couplings 112 to the shaft inlet passage portions 90 for flow at a rate of 10 to 100 gallons per minute to

produce turbulent flow within flow passages 76 for cooling the rolls 14, 16, and then discharge at the opposite end of the shafts 60 through couplings 114 and conduits 116.

- 5       The bearing assemblies 96 for roll 16 are mounted in auxiliary frame members 120 that are of the same thickness as side frames 10 and 12. Welded to each auxiliary frame 120 are two two inch thick side gussets 122, 124 that extend
- 10   downwardly on either side of the main frame members 10, 12 and are supported on pivot shafts 126 that are press fitted into side frames 10, 12 respectively to define a pivot axis about
- 15   seventeen inches below the axis of roll 16. Pivot shafts 126 are hollow and the doctor blade shaft 38 passes through those pivot shafts 126. Secured at the upper end of auxiliary frame 120 by clamp member 128 is transverse pivot shaft 130 (located about twenty inches above the axis of roll 16 -
- 20   thus providing a slightly greater than 2:1 mechanical advantage). Disposed in bracket portion 132 at the top of the side frame members 10, 12 (as may be seen with reference to Figure 1) is an electrohydraulic servo actuator unit 134
- 25   (Aeroquip LESAI) that is mounted for pivoting movement about the axis of pivot shaft 126. Each actuator 134 includes a servo cylinder which has a bore of seven inches diameter and in which is disposed a double acting piston with a five inch



stroke. A sonic probe in each hydraulic cylinder unit 134 monitors the position of the piston and provides position resolution and repeatability within 0.0001 inch. The piston rod 138 extends  
5 into a bore 142 in auxiliary frame 120 and is threaded into transverse shaft 130 to couple auxiliary frame 120 to actuator cylinder unit 134. The two cylinder units 134 are individually  
10 controllable to allow non-parallel disposition of roll 16 to compensate as necessary for unequal product feed conditions. The specific roll gap is selected by an operator adjustable thumb wheel switch and the operator may move the rolls  
together or apart with a jogging function.  
15 Whenever this system is shut down, servo cylinders 134 move roll 16 to a position of maximum separation and upon the system being repowered, roll 16 is moved to its original position as specified by the servo cylinder controllers.  
20 While a particular embodiment of the invention has been shown and described, various modifications thereof will be apparent to those skilled in the art, and therefore it is not intended that the invention be limited to the  
25 disclosed embodiment or to details thereof, and departures may be made therefrom within the spirit and scope of the invention.

What is claimed is:

1. A flaking mill comprising first and second flaking rolls, each said roll comprising a through shaft, concentric inner and outer sleeve structures fixed on said through shaft, the outer surface of said outer sleeve structure defining a milling surface concentric with the axis of said through shaft, and structure disposed between and in contact with both of said concentric sleeves defining a spiral coolant flow passage,
- 5
- 10 frame structure for supporting said flaking rolls for rotation about parallel axes to define a nip through which material to be flaked is passed, means for driving said rolls in rotation, and means for flowing coolant through said coolant flow passages of said rolls to cool the milling surfaces of said rolls.
- 15
2. The mill as claimed in claim 1 wherein each said outer sleeve is through hardened to a hardness of at least 50 Rockwell C.
- 20
3. The mill as claimed in either claim 1 or 2 wherein the cross sectional area of said coolant flow passage between said concentric sleeves of each said roll is about ten square centimeters, and said outer sleeve structure is a solid metal shell that has a thickness of about three centimeters and a diameter of about one half meter.
- 25

4. The mill of any preceding claim wherein said means for flowing coolant through said rolls flows coolant through said coolant flow passages under turbulent conditions (Reynolds Number above 2000).

5. The mill as claimed in any preceding claim wherein each said roll is of composite rigid structure and includes nonmetallic material filling the region between said shaft and said inner sleeve, said nonmetallic material having a lower density than the metal of either of said concentric sleeves.

6. The mill as claimed in claim 5 wherein the cross sectional area of said nonmetallic material is greater than the cross sectional area of either said shaft or said outer sleeve.

7. The mill as claimed in any preceding claim wherein said structure defining a coolant flow passage between said concentric sleeves of each said roll includes a plurality of spiral metal members that are welded to the outer surface of said inner sleeve and said outer sleeve is shrink fitted on said spiral metal members so that a plurality of spiral coolant flow passages are defined by said spiral metal members between said inner and outer sleeves.

- 11 -

8. The mill as claimed in any preceding claim wherein said frame structure includes first frame structures for mounting one roll in fixed position and second frame structures for mounting the other  
5 roll for movement about a pivot axis parallel to the axes of rotation of said rolls to vary the dimension of the nip between said rolls, the pivot axis of said second frame structures being located radially outwardly of and below said other roll,  
10 and independently controllable hydraulic systems for moving said second frame structures to adjust the nip dimension of said rolls.

9. The mill of claim 8 wherein said hydraulic systems apply a force in excess of three thousand  
15 pounds per linear inch to the nip of the rolls of said mill.

10. The mill of either claim 8 or 9 wherein each said hydraulic system includes a double acting hydraulic cylinder mounted on said first frame structure that has a piston rod secured to  
5 said second frame structure and a transducer connected in feedback relation to said hydraulic cylinder for sensing the position of said rod to provide precise positioning of the movable roll relative to the fixed roll.
- 10 11. The mill of any of claims 8 - 10 and further including doctor blade structure for cleaning each said roll, the doctor blade structure associated with said other roll being  
15 mounted for pivoting movement about the pivot axis of said second frame structures.

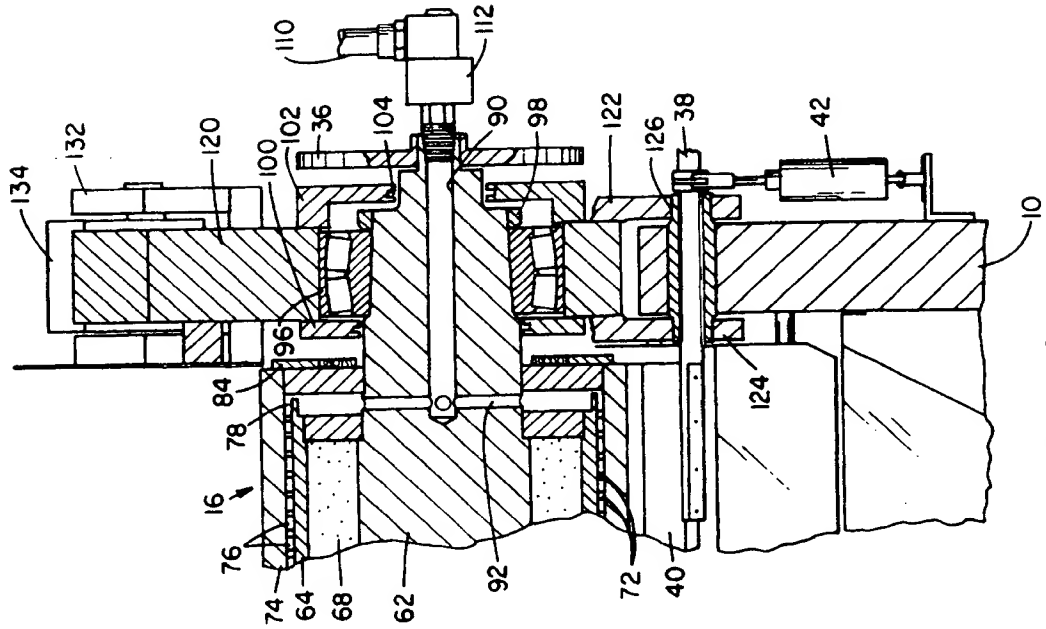


FIG 6

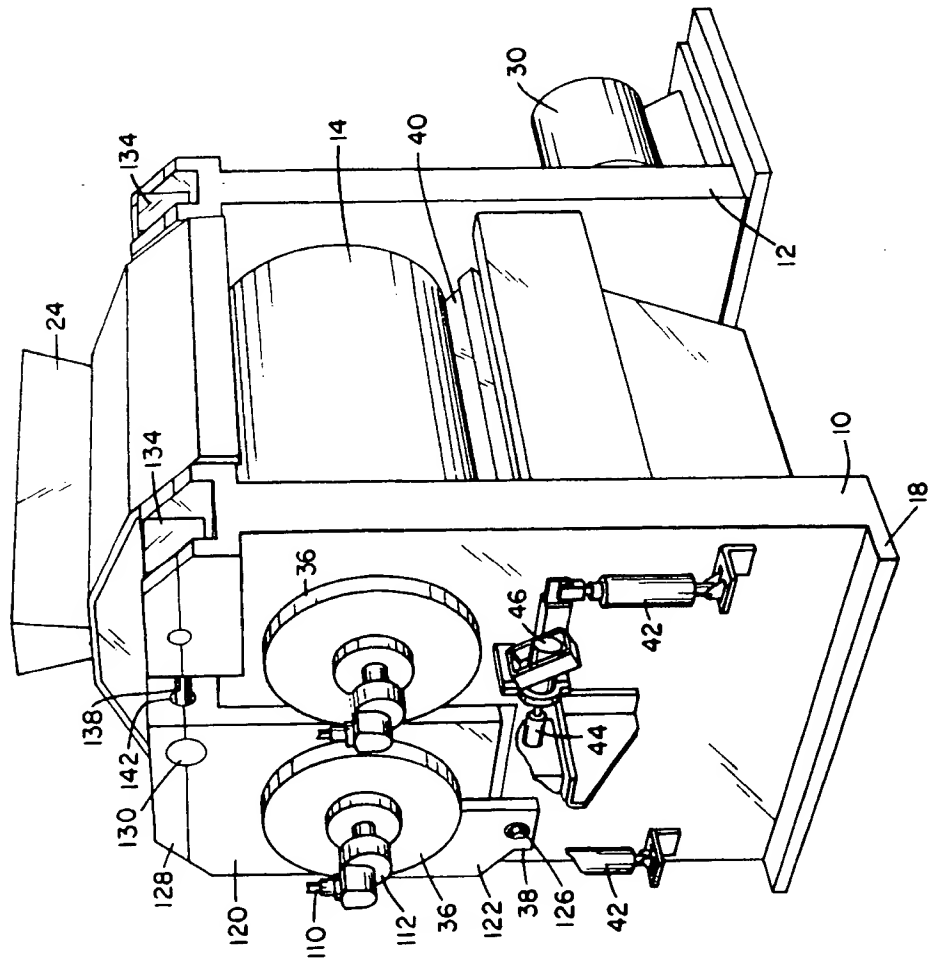


FIG 1

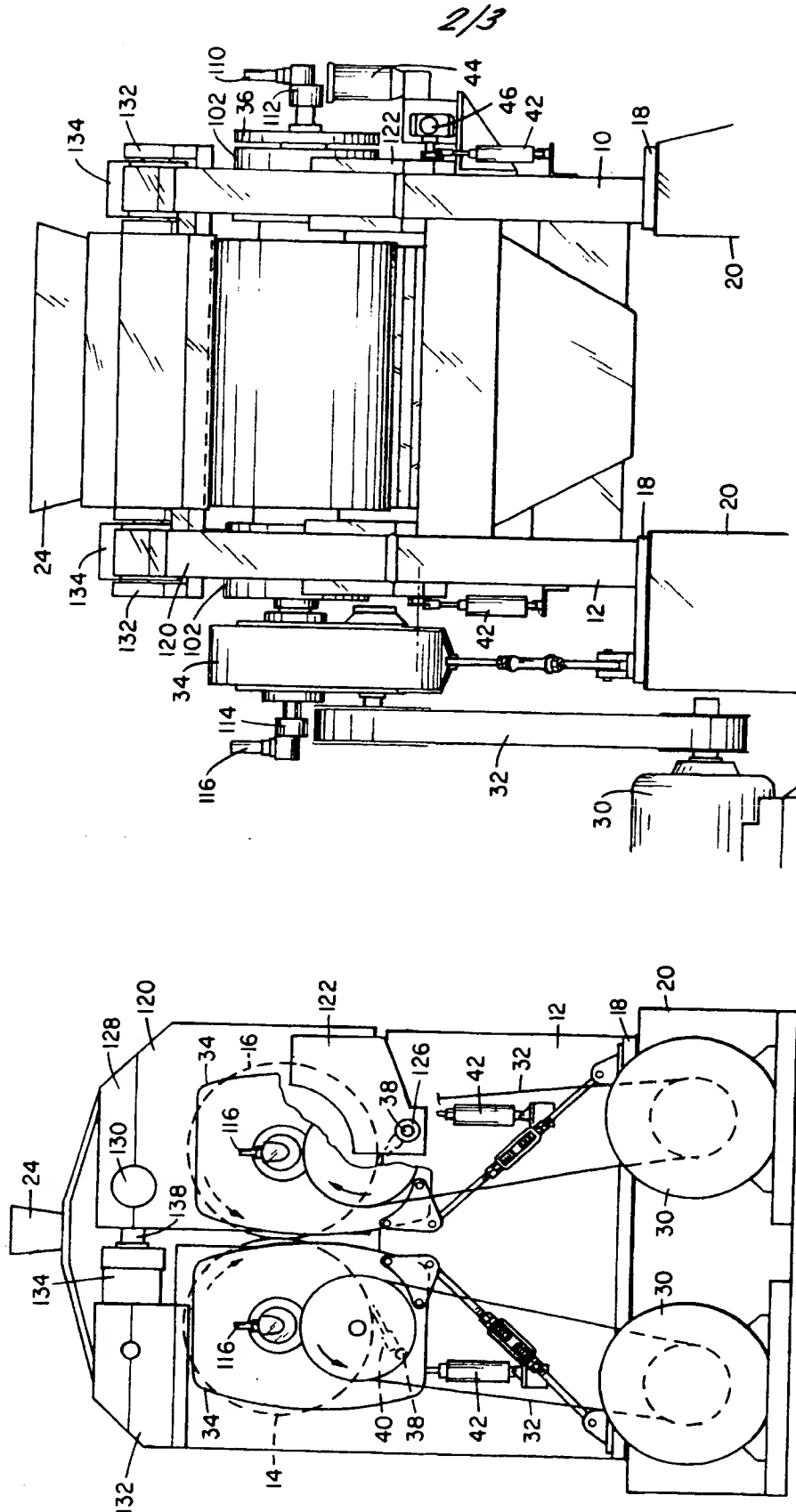


FIG 3

FIG 2

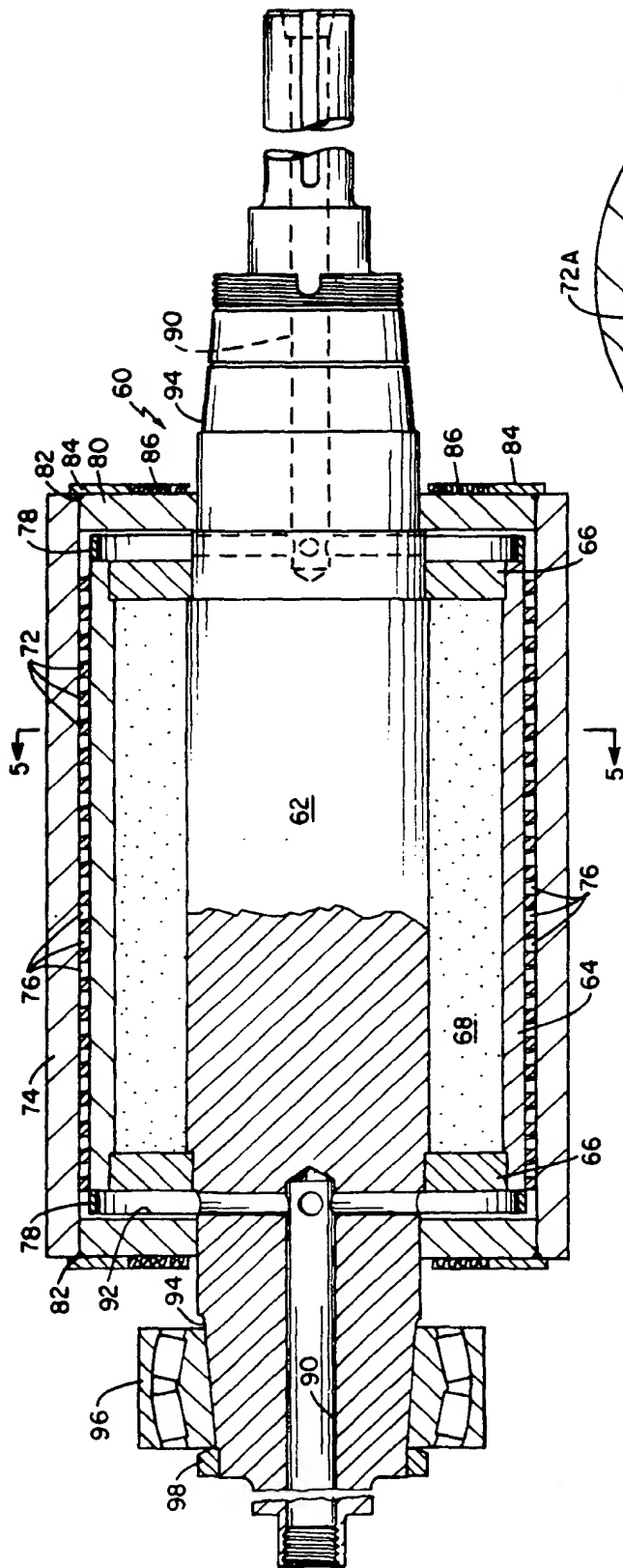


FIG 4

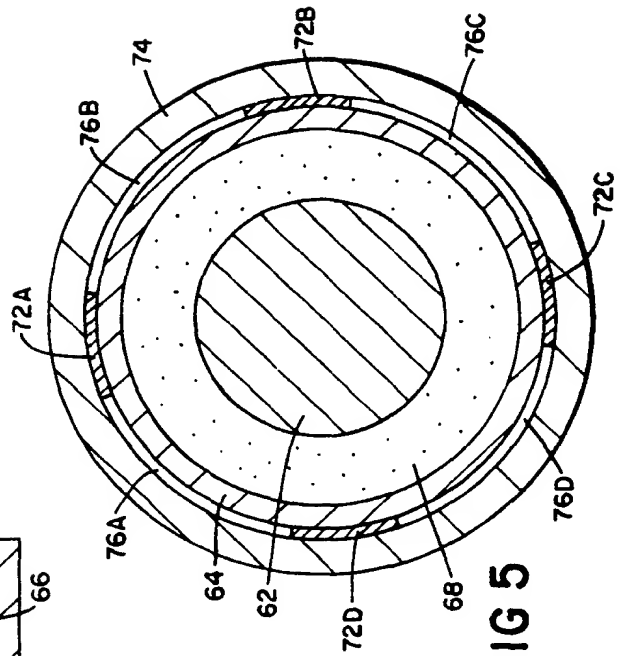


FIG 5



(12) **EUROPEAN PATENT APPLICATION**

(21) Application number: **86305880.6**

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>: **B 02 C 4/44**  
**B 02 C 4/30**

(22) Date of filing: **30.07.86**

(30) Priority: **07.08.85 US 763423**

(43) Date of publication of application:  
**04.03.87 Bulletin 87/10**

(88) Date of deferred publication of search report: **27.04.88**

(84) Designated Contracting States:  
**CH DE FR GB IT LI NL**

(71) Applicant: **WOLVERINE CORPORATION**  
**30 Osgood Street**  
**Methuen, MA 01844(US)**

(72) Inventor: **Buske, Walter E.**  
**Pleasant Valley Road**  
**Amesbury Massachusetts 01913(US)**

(72) Inventor: **Woodworth, Stanley**  
**440 North Avenue**  
**Haverhill Massachusetts 01830(US)**

(74) Representative: **Bayliss, Geoffrey Cyril et al.**  
**BOULT, WADE & TENNANT 27 Fumival Street**  
**London EC4A 1PQ(GB)**

(54) **Cereal flaking mill.**

(57) A roll mill has a pair of rotatably mounted rolls (14,16), together with means (30, 32, 34) for driving the rolls in opposite directions, guide means (24) for feeding material to be milled into the nip between the rolls and means beneath the rolls for collecting the milled product. Each roll includes a through shaft (60) on which a set (64, 74) of concentric sleeves are mounted with a spiral coolant flow passage (76) defined between the sleeves. The outer sleeve (74) is of hardened metal and a coolant inlet (110) at one end of the through shaft is in communication with the spiral flow path and a coolant outlet (116) at the other end of the through shaft is similarly in communication with the spiral coolant flow path. Disposed between the shaft and the set of concentric sleeves is nonmetallic expanding aggregate material (68) of lower density than that of either the shaft or the sleeves.

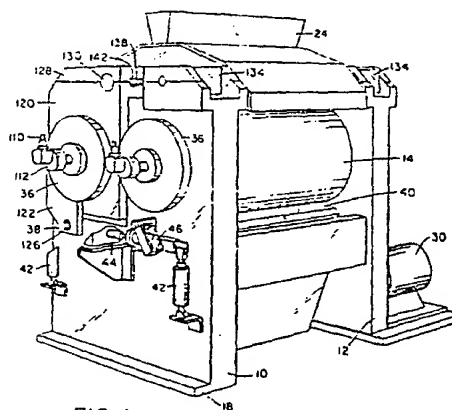


FIG 1



European Patent  
Office

# EUROPEAN SEARCH REPORT

0212882

Application Number

EP 86 30 5880

## DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document with indication, where appropriate, of relevant passages	Relevant to claim	CLASSIFICATION OF THE APPLICATION (Int. Cl. 4)
Y	US-A-3 881 663 (BROWN) * Whole document *	1	B 02 C 4/44
A	---	8,11	B 02 C 4/30
Y	DE-C- 957 540 (DRAISWERKE GmbH) * Whole document *	1	
A	---	3,7	
A	FR-A-1 183 202 (UNITED STATES PIPE AND FOUNDRY CO.) * Whole document *	2,3,7	
A	DE-A-2 655 925 (BAUERMEISTER MASCHINENFABRIK GmbH) * Whole document *	8	
A	US-A-4 154 408 (BOLING) * Whole document *	10	
	-----		
			TECHNICAL FIELDS SEARCHED (Int. Cl. 4)
			B 02 C
The present search report has been drawn up for all claims			
Place of search		Date of completion of the search	Examiner
THE HAGUE		11-02-1988	SARRE
CATEGORY OF CITED DOCUMENTS			
X : particularly relevant if taken alone			
Y : particularly relevant if combined with another document of the same category			
A : technological background			
O : non-written disclosure			
P : intermediate document			
T : theory or principle underlying the invention			
E : earlier patent document, but published on, or after the filing date			
D : document cited in the application			
L : document cited for other reasons			
.....			
& : member of the same patent family, corresponding document			

EPO FORM 1503 01.82 (10/901)


 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

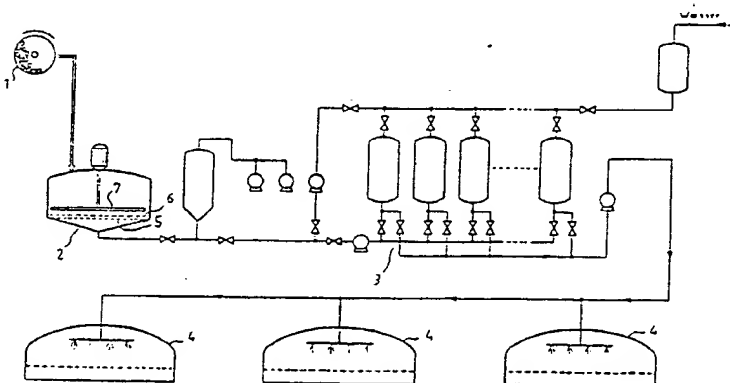
<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>3</sup> :</b> <b>A23L 1/20; A01N 65/00</b> <b>C05F 11/00; A61K 35/78</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 83/ 00419</b>  <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 17. Februar 1983 (17.02.83)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP82/00164 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 6. August 1982 (06.08.82)  <b>(31) Prioritätsaktenzeichen:</b> P 31 31 207.1 P 32 01 378.7 P 32 19 245.2 <b>(32) Prioritätsdaten:</b> 6. August 1981 (06.08.81) 19. Januar 1982 (19.01.82) 21. Mai 1982 (21.05.82)  <b>(33) Prioritätsland:</b> DE  <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> MITTEX AKTIENGESELLSCHAFT [LI/LI]; Aue- lestr. 5, FL-9490 Vaduz (LI).  <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US) :</b> HUSSMANN, Peter [DE/IT]; Via dei Pucci 4, I-50100 Florenz (IT).  <b>(74) Anwälte:</b> HAUG, Dietmar usw.; Patentanwälte Andrae, Flach, Haug, Steinstr. 44, D-8000 München 80 (DE).		<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> AT (europäisches Patent), AU, BE (europäisches Patent), BR, CH (europäisches Pa- tent), DE (europäisches Patent), FR (europäisches Pa- tent), GB (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US.  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>

**(54) Title:** METHOD AND DEVICE FOR EXTRACTING BITTER SUBSTANCES FROM BITTER LUPINS

**(54) Bezeichnung:** VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUM ENTZUG DER BITTERSTOFFE VON BITTERLU-  
PINEN

**(57) Abstract**

In the method for eliminating the bitterness by extraction of bitter substances from bitter lupins, the lupins are first finely ground, preferably in a ball-mill, and cold washed in counter-current relationship by successive steps with solutions of lupin extracts having different concentrations, water being used as a solvent. The filtration cake obtained by extraction is dried. The solutions enriched with lupin extracts are stored, possibly concentrated, and also dried. The device for implementing the method comprises, in addition to the ball-mill (1), an extractor (2) having a flat filter bed and a plurality of storage chambers (3) for the solutions of lupin extracts, those storage chambers being interconnected and connected to the extractor. Once the bitterness has been removed from the lupins, the latter constitute a valuable food and fodder product, of which the albumin and fat content corresponds approximately to that of the bitter lupins. In addition, the lupin extracts containing bitter substances have a powerful effect on the growth of plants and are useful as pharmaceuticals and in combating many plant parasites.



**(57) Zusammenfassung** Bei einem Entbitterungsverfahren zum Entzug der Bitterstoffe von Bitterlupinen werden die Lupinen zunächst feinstgemahlen, vorzugsweise in einer Kugelmühle, und anschliessend nach dem Gegenstromprinzip mit Lupinenextraktlösungen unterschiedlicher Konzentration stufenweise kalt ausgewaschen, wobei als Lösungsmittel Wasser verwendet wird. Der bei der Extraktion entstehende Filterkuchen wird getrocknet. Die angereicherten Lupinenextraktlösungen werden gespeichert, ggf. aufkonzentriert und ebenfalls getrocknet. Die Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens weist neben der Kugelmühle (1) einen Flachbettfilterextraktor (2) und mehrere untereinander und mit dem Extraktor verschaltete Speicherräume (3) auf, die die Lupinenextraktlösungen aufnehmen. Die entbitterten Lupinen sind ein hochwertiges Nahrungs- und Futtermittel, dessen Eiweiss- und Fettgehalt nahezu dem der Lupinen vor der Entbitterung entspricht, während die Konzentrate der bitter stoffhaltigen Lupinenextrakte eine stark pflanzenwachstumsfördernde Wirkung haben und gegen viele Pflanzenschädlinge und für pharmakologische Zwecke einsetzbar sind.

#### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	KP	Demokratische Volksrepublik Korea
AU	Australien	LI	Liechtenstein
BE	Belgien	LK	Sri Lanka
BR	Brasilien	LU	Luxemburg
CF	Zentrale Afrikanische Republik	MC	Monaco
CG	Kongo	MG	Madagaskar
CH	Schweiz	MW	Malawi
CM	Kamerun	NL	Niederlande
DE	Deutschland, Bundesrepublik	NO	Norwegen
DK	Dänemark	RO	Rumänien
FI	Finnland	SE	Schweden
FR	Frankreich	SN	Senegal
GA	Gabun	SU	Sowjet Union
GB	Vereinigtes Königreich	TD	Tschad
HU	Ungarn	TG	Togo
JP	Japan	US	Vereinigte Staaten von Amerika

- 1 -

1

5

---

Verfahren und Vorrichtung zum Entzug  
der Bitterstoffe von Bitterlupinen

---

10

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zum Entzug der Bitterstoffe von Bitterlupinen.

15

Die Bitterlupine ist eine Kulturpflanze, die schon von den alten Ägyptern und anschließend im gesamten Mittelmeerraum und in Südamerika angebaut wurde. Wegen ihres hohen, voll verdaulichen Eiweißgehalts von 40 % und mehr und eines Ölgehalts von 15 bis 20 % war und ist sie als Nahrungs- und Futtermittel geschätzt.

20

Der Einsatz der Bitterlupine als Nahrungs- und Futtermittel setzt allerdings voraus, daß ihr zunächst die Bitterstoffe entzogen werden, um nicht nur den äußerst bitteren Geschmack zu beseitigen, sondern um auch zu vermeiden, daß es durch die Bitterstoffe, insbesondere bei den Haustieren, zu der sog. Lupinenkrankheit kommen kann.

30

Ein herkömmliches Verfahren zur Entbitterung von Lupinen besteht darin, die Lupinen zunächst zu kochen und dann bis zu 48 Stunden zu wässern. Der Nachteil dieses Verfahrens besteht darin, daß es umständlich und kostspielig ist und außerdem einen erheblichen Nährwertverlust der Lupinen mit sich bringt. Der Wasserverbrauch ist zudem erheblich und die Verunreinigung der Gewässer mit bitterstoffhaltigem Waschwasser bedenklich. Es sind auch Entbitterungsverfahren bekannt, bei denen

35

- 2 -

1 andere Lösungsmittel als Wasser zur Anwendung gelangen. Aber  
auch diese Verfahren sind mit erheblichen Nachteilen  
behaftet.

5 Neben der Verwendung der Bitterlupine als Nahrungs-  
und Futtermittel ist auch ihre Verwendung in gemahlener  
Form als pflanzenwachstumsförderndes Mittel bekannt.  
Die Wirkungen der gemahlenden Lupinen auf das Pflanzen-  
wachstum sind jedoch bescheiden.

10 Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, ein Entbitterungs-  
verfahren für Lupinen anzugeben, bei welchem die Ent-  
bitterung bei geringem Energieaufwand und unter weit-  
gehendem Erhalt des Nährwertes der Lupinen durchge-  
15 führt werden kann, wobei gleichzeitig die Möglichkeit  
der Gewinnung der entzogenen Bitterstoffe zur weiteren  
Verwendung eröffnet werden soll.

20 Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß die Lupinen  
feinstgemahlen und dann mit unterschiedlich stark  
konzentrierten Lupinenextraktlösungen nach dem Gegen-  
stromprinzip kalt ausgewaschen werden, wobei als Lösungs-  
mittel Wasser verwendet wird.

25 Das erfindungsgemäße Verfahren hat den Vorteil, daß  
nur mit Wasser als Lösungsmittel und ohne Wärmezufuhr  
eine Bitterstoffextraktion vorgenommen wird, die zum  
einen keine qualitative Einbuße des Eiweißgehaltes der  
Lupine zur Folge hat und zum anderen den quantitativen  
30 Nährwertverlust in engen Grenzen hält, der sich ohne-  
hin nur auf die sogenannten stickstofffreien Extraktions-  
stoffe beschränkt.

35 Da durch das erfindungsgemäße Verfahren die in den  
Lupinen enthaltenen Alkaloide mit ihren Begleitstoffen  
gleichzeitig in konzentrierter Form gewonnen werden und

- 3 -

- 1 einer Verwendung zugeführt werden können, kann die  
geringe Nährwerteinbuße in wirtschaftlicher Hinsicht  
leicht kompensiert werden. Sie kann sogar mehr als  
kompensiert werden, da, wie sich in Versuchen gezeigt  
5 hat, die Konzentrate der Extrakte in flüssiger oder  
trockener Form ein hochwirksames, pflanzenwachstumsförderndes  
Mittel sind, sowie als Insektizid und Herbizid  
und für pharmakologische Zwecke verwendet werden können.
- 10 Die Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen  
Verfahrens ist gekennzeichnet durch eine Mahleinrichtung,  
mindestens eine Extraktionsvorrichtung mit einem Filter-  
boden zur Aufnahme der zu entbitternden Lupinen und  
eine Vielzahl von untereinander und mit der oder den  
15 Extraktionsvorrichtungen verschalteten Speicherräumen  
zur Aufnahme der Lupinenextraktlösungen.

Diese Vorrichtung hat den Vorteil, daß sie sich für den  
industriellen Einsatz eignet und mit ihr im Dauerbetrieb große  
20 Mengen entbitterter Lupinen für Nahrungs- und Futter-  
mittelzwecke und große Mengen des sehr wertvollen, auf vielen Ge-  
bieten, insbesondere in der Land- und Forstwirtschaft, anwendbaren  
bitterstoffhaltigen Lupinenextraktes gewonnen werden  
können.

25 Weitere Merkmale und Vorteile der Erfindung ergeben sich  
aus der folgenden detaillierten Beschreibung des er-  
findungsgemäßen Verfahrens und der dazu verwendeten  
Vorrichtung, die, ergänzt durch eine Trocknungsvor-  
30 richtung zur Trocknung des gewonnenen Lupinenextraktes,  
in der Zeichnung in Form eines Schaltbildes näher  
dargestellt ist.

Die Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen  
35 Verfahrens, wie sie in der Zeichnung dargestellt ist,  
besteht im wesentlichen aus einer Kugelmühle 1, einem



- 4 -

- 1 Flachbettfilterextraktor 2 und mehreren durch Leitungen untereinander und mit dem Extraktor 2 verschalteten Speicherbehältern 3. Neben diesen wesentlichen Elementen weist die Vorrichtung dem Verfahrensfachmann geläufige
- 5 Bauteile, wie Ventile, Pumpen, Abscheider und Speicher auf, die in der Zeichnung zum Teil dargestellt, aber nicht näher bezeichnet sind. Ferner ist die Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens in der dargestellten Form mit einer mehrere Trocknungsgehäuse 4 aufweisenden Trocknungs-
- 10 vorrichtung verbunden, die zur Trocknung des durch die Auswaschung der Lupinen gewonnenen Alkaloid- und -begleitstoffextraktes dient. Der Extraktor 2 weist einen Filterboden auf, der aus einem Rost 5 und einem darauf aufliegenden feinstmaschigen Filtergewebe 6 besteht.
- 15 Das Filtergewebe ist ein monofiles Gewebe aus Kunststoff, wie z. B. Polypropylen, Polyester oder Polyamid. Auf dem Filterboden des Extraktors wird die Trennung der Extraktlösungen von der feinstgemahlten Feststoffmasse durch Unterdruck vorgenommen.
- 20 Der Extraktor 2 ist ferner mit einem Rührwerk 7 ausgestattet, das Teil einer heb- und senkbaren Apparatur ist, die auch eine Vorrichtung zum Zustreichen des auf dem Filterboden sich bildenden Filterkuchens auf-
- 25 weist, zum Abheben des Filterkuchens von dem Filterboden dient und zum Reinigen des Filtergewebes verwendet werden kann.
- 30 Anstelle einer Kugelmühle könnte auch eine andere Mahleinrichtung verwendet werden, jedoch wird die Kugelmühle aufgrund ihrer hervorragenden Mahleigenschaften bevorzugt. Des weiteren können anstelle nur eines Extraktors mehrere durch Leitungen miteinander verbundene Extraktoren verwendet werden und kann auf
- 35 die Behälterbatterie unter Umständen verzichtet werden, wenn die Extraktlösungen in den Extraktoren selbst



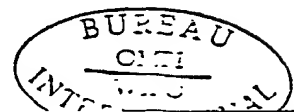
- 5 -

1 und in den Leitungen, die sie verbinden, gespeichert  
werden können. Die Dauer der Speicherung der einzelnen  
Lösungsmengen wird verkürzt, je mehr Extraktoren ein-  
gesetzt werden.

5 Das erfindungsgemäße Verfahren läuft wie folgt ab. Eine  
Menge auszuwaschender, ungeschälter Lupinenbohnen wird  
im Verhältnis 1 : 4 bis 1 : 10, vorzugsweise jedoch  
1:5 bis 1 : 6, mit Wasser oder einer bei einer voraus-  
10 gegangenen Verfahrensstufe gewonnenen Lupinenextrakt-  
lösung aus Wasser und bitterstoffhaltigen Extraktiv-  
stoffen angesetzt und in die Kugelmühle 1 gegeben,  
in welcher sie 2 bis 12 Stunden oder auch kürzer gemahlen werden. Die  
Mahlung bewirkt, daß die gegebenenfalls bereits zu-  
15 vor grob zerkleinerten Lupinenbohnen nunmehr staub-  
fein gemahlen werden, so daß sie eine Korngröße auf-  
weisen, die im Bereich von 1  $\mu$  bis 50  $\mu$  liegt. Durch  
die Feinstmahlung der Lupinenbohnen findet ein Auf-  
schluß der Zellulose statt, was für die Erzielung eines  
20 hohen Nährwerts der entbitterten Lupinen von großer Be-  
deutung ist.

Nach der Mahlung der Lupinenbohnen folgt die Aus-  
waschung bzw. Extraktion im Extraktor 2. Die gemahlenen  
25 Lupinenbohnen, die nach der Naßmahlung in Form einer  
Schlämme vorliegen, werden auf dem Filterboden im  
Extraktor 2 in einer Schichthöhe von 5 bis 50 mm, vor-  
zugsweise jedoch 10 bis 25 mm, aufgebracht und sodann  
nach dem Gegenstromprinzip stufenweise mit zuvor her-  
30 gestellten Extraktlösungsmengen aus Wasser und bitter-  
stoffhaltigen Extraktivstoffen der Lupinen und zuletzt  
mit reinem Wasser, das auch destilliertes Wasser sein  
kann, ausgewaschen.

35 Im einzelnen verläuft der Auswasch- bzw. Extraktions-  
prozess wie folgt. Die in den Speicherbehältern 3 ge-



- 6 -

- 1 speicherten Lupinenextraktlösungen werden in der Reihen-  
folge abnehmender Konzentration nacheinander mit der  
im Extraktor 2 befindlichen Extraktionsmasse aus ge-  
mahlenden Lupinenbohnen und Lupinenextraktlösung ver-  
5 mischt und von ihr wieder abgezogen, wobei angefangen  
wird mit der Extraktlösung höchster Konzentration und  
geendet wird mit der Extraktlösung geringster Kon-  
zentration. Zum Schluß wird reines Lösungsmittel, im  
Beispiel Wasser, mit der weitgehend ausgewaschenen  
10 Extraktionsmasse vermischt und als dünne Lösung davon  
wieder abgezogen. Bei diesem Verfahren erhöht sich die  
Konzentration jeder Lösung auf einen Wert, den die in  
der vorausgegangenen Stufe zugeführte Lösung vor ihrer  
Zumischung zur Extraktionsmasse hatte. Die jeweils im  
15 Extraktor weiter angereicherten Lösungen werden nach  
ihrer Durchführung durch den Extraktor jeweils in den  
Speicherbehälter zurückgeführt, in welchem zuvor eine  
Lösung mit der entsprechenden Konzentration gespeichert  
war. Die nach erfolgter Auswaschung einer Menge ge-  
20 mahlener Lupinenbohnen vorliegende Lösung höchster  
Konzentration wird zur Trocknung in den Trocknungs-  
gehäusen 4 abgeführt und durch frisches Lösungsmittel  
ersetzt. Die ausgewaschene Extraktionsmasse wird aus  
dem Extraktor 2 entfernt und durch frisch gemahlene  
25 Lupinenbohnen ersetzt. Danach folgt ein neuer Aus-  
wasch- bzw. Extraktionsvorgang in entsprechender Weise.  
Der gesamte Extraktionsprozess wird ohne Wärmezufuhr  
durchgeführt.
- 30 Zur Herstellung der Lupinenextraktlösungen unterschied-  
licher Konzentration wird zu Beginn des Verfahrens einer  
frisch eingebrachten Charge von feinstgemahlenden Lupinen-  
bohnen Wasser zugemischt, so daß eine Lösung entsteht,  
die von der Extraktionsmasse wieder abgezogen wird,  
35 wobei die Konzentration dieser Lösung kontinuierlich  
abnimmt. Die immer dünner werdende Lösung wird in



- 7 -

- 1 mehrere Mengen unterschiedlicher Konzentration auf-  
geteilt und in den Behältern 3 gespeichert. Dann wird  
die ausgelaugte Extraktionsmasse durch eine frische  
Charge feinstgemahlener Lupinenbohnen ersetzt, und es  
5 werden die Lösungsmengen nacheinander dem aus den  
feinstgemahlenden Lupinenbohnen bestehenden Extraktions-  
gut jeweils zugemischt und davon wieder abgeführt, wobei  
sich die Konzentration jeder Lösungsmenge auf den Wert  
erhöht, den die in der vorhergehenden Stufe zugeführte  
10 Lösungsmenge vor ihrer Zumischung zu dem Extraktions-  
gut hatte. Auf diese Weise werden die Konzentrations-  
werte der einzelnen Extraktlösungsmengen in den Be-  
hältern 3 schrittweise erhöht, bis sich ein gewünschtes  
Konzentrationsgefälle bei den Lösungen ausgebildet hat.
- 15 Ist das Konzentrationsgefälle der Lösungen einmal ein-  
gestellt, kann das Verfahren kontinuierlich durchge-  
führt werden, wobei nach jedem Zyklus nur die extrahier-  
ten Lupinenbohnen jeweils durch frische ersetzt werden  
20 müssen und zu berücksichtigen ist, daß zum Schluß jeden  
Zykluses die Auswaschung der Lupinen mit reinem Wasser  
bzw. destilliertem Wasser, zu erfolgen hat, da ja mit  
dem erfindungsgemäßen Verfahren zweierlei erreicht  
werden soll: einmal die möglichst vollständige Ent-  
25 bitterung der Lupinen und zum anderen die Konzentration  
und Gewinnung der in den Lupinen enthaltenen Bitter-  
stoffen und Begleitstoffen.

- Für die erfolgreiche Durchführung der Auswaschung bzw.  
30 Extraktion der Lupinenbohnen ist die Einhaltung be-  
stimmter Schichthöhen der Extraktionsmasse bzw. des  
durch Absaugen der Extraktlösungen entstehenden Filter-  
kuchens im Extraktor von Bedeutung. Nachdem zu Beginn  
jeden Auswaschvorgangs die Extraktionsmasse auf dem  
35 Filterboden des Extraktors eine Schichthöhe von 5 bis  
50 mm, vorzugsweise jedoch 10 bis 25 mm haben soll,



- 8 -

- 1 sollte der in der Extraktionsvorrichtung am Ende jeden Auswaschvorgangs entstehende Filterkuchen im noch feuchten Zustand eine Schichthöhe von nur wenigen Millimetern bis maximal 30 mm haben. Vorzugsweise
- 5 sollte die Schichthöhe des feuchten Filterkuchens 5 bis 15 mm betragen. Eine solche Schichthöhe des feuchten Filterkuchens entspricht einer Schichthöhe im trockenen Zustand des Filterkuchens von 2,5 bis 6 mm, und diese Schichthöhe entspricht einem Gewicht von 2 bis 5 kg/m<sup>2</sup>.
- 10
- An den Auswaschvorgang schließt sich ein Trocknungsvorgang zur Trocknung des Filterkuchens an, um die im Filterkuchen enthaltene Restfeuchtigkeit zu entziehen. Die Trocknung des Filterkuchens kann durch Ausdampfen
- 15 der Feuchtigkeit oder durch Auspressen erfolgen. In jedem Fall ist es von Vorteil, wenn die in dem Filterkuchen nach dem Auswaschen enthaltene Restfeuchtigkeit möglichst gering ist. Zu diesem Zweck wird der zum Absaugen der Extraktionsflüssigkeit angelegte Unterdruck stufenweise ge-
- 20 steigert. Durch kontinuierliches Zustreichen von sich in dem Filterkuchen bildenden Rissen während des Absaugens wird auf diese Weise am Ende des Extraktionsvorganges ein Filterkuchen mit einer Restfeuchtigkeit
- 25 von nur 40 bis 50 % erhalten. Dies bedeutet, daß nur ungefähr die gleiche Menge an Wasser dem Filterkuchen bei der Trocknung entzogen werden muß, die die Trockensubstanzmenge des Filterkuchens ausmacht.
- 30 Die Trocknung des Filterkuchens kann im Extraktor selbst vorgenommen werden, indem künstlich Wärme zugeführt wird oder der Filterkuchen der Sonneneinstrahlung ausgesetzt wird. Der Filterkuchen kann aber auch außerhalb des Extraktors durch künstliche oder natürliche Wärmezufuhr oder, wie bereits erwähnt, durch Auspressen der
- 35 Festfeuchtigkeit getrocknet werden. Das auf diese Weise

- 9 -

- 1 erhaltene Trockenprodukt aus entbitterten Lupinen stellt  
ein hochwertiges Nahrungs- und Futtermittel dar, dem  
die Bitterstoffe bis auf einen Restgehalt von 0,002 %  
entzogen sind und dessen Eiweiß- und Fettgehalt nahe-  
5 zu dem der Lupinen vor der Entbitterung entspricht.

- Der die Bitterstoffe enthaltende Lupinenextrakt, der  
einen Trockensubstanzgehalt von 10 bis 30 %, vorzugs-  
weise jedoch 20 bis 25 %, bezogen auf die Trockensub-  
10 stanz der Lupinenbohnen, hat und neben den wasserlös-  
lichen Alkaloiden auch Kohlenhydrate, Fette, Eiweiß-  
stoffe und Mineralsalze in geringen Mengen enthält,  
wird, wie bereits erwähnt, der Trocknung zugeführt,  
der eine Aufkonzentrierung vorgeschaltet sein kann.  
15 Die Trocknung des Extraktes erfolgt dadurch, daß er  
in einem Strom entfeuchteter Luft oder in einem Inert-  
gasstrom geringer Temperatur, d.h. unter 30° C, auf  
einen gasdurchlässigen Träger in den Trocknungsgehäusen  
4 der Trocknungsvorrichtung aufgesprüht wird.

- 20 Das auf diese Weise erhaltene Trockenprodukt stellt  
ein hochwertiges Mehrzweckmittel, insbesondere für die  
Land- und Forstwirtschaft, dar. Angewendet in Form einer  
dünnen, wässrigen Lösung mit einer 0,2 bis 5 %-igen  
25 Trockensubstanzkonzentration oder in Pulverform be-  
wirkt es bei den Pflanzen eine erhebliche Wachstumsbe-  
schleunigung und Wuchsvergrößerung. Je nach Pflanzen-  
art können die Ernteerträge durch Anwendung des Lupinen-  
extraktes um 5 bis 30 % gesteigert werden. Bei geeigneter  
30 Dosierung, die durch Versuche leicht ermittelbar ist,  
wirkt der bitterstoffhaltige Lupinenextrakt auch gegen  
viele Pflanzenschädlinge.

- Das erfindungsgemäße Entbitterungsverfahren kann unab-  
35 hängig von einem vor- oder nachzuschaltenden Verfahren  
zur Gewinnung der Öle aus den Lupinen durchgeführt werden.



- 10 -

1 Die Vorschaltung nach der Erfindung ist jedoch von  
Vorteil, da der bei der Extraktion entstehende Filter-  
kuchen in ein Granulat zerkleinert werden kann und  
die Granulatform die nachfolgende Ölgewinnung erheblich  
5 vereinfacht.

10

15

20

25

30

35

1

P a t e n t a n s p r ü c h e

5

1. Verfahren zum Entzug der Bitterstoffe von Bitterlupinen, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß die Lupinen feinstgemahlen und dann mit unterschiedlich stark konzentrierten Lupinenextraktlösungen nach dem Gegenstromprinzip kalt ausgewaschen werden, wobei als Lösungsmittel Wasser verwendet wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß die Feinstmahlung der Lupinen als Naßmahlung durchgeführt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 2, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß die Naßmahlung der Lupinen unter Zusatz von einer Lupinenextraktlösung durchgeführt wird.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß die Lupinen mit Flüssigkeit im Verhältnis im Bereich von 1 : 4 bis 1 : 10 vermischt werden.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß die Auswaschung der Lupinen in einer Extraktionsvorrichtung mit einem Filterboden erfolgt, wobei die aus gemahlenen Lupinen und der jeweiligen Lupinenextraktlösung hergestellte Mischung auf dem Filterboden eine anfängliche Schichthöhe im Bereich zwischen 5 und 50 mm hat.

6. Verfahren nach Anspruch 5, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß die jeweilige Lupinen-



- 12 -

1 extraktlösung mittels Unterdruck durch den Filterboden hindurch von der Mischung abgesaugt wird.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
5 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß die ausgewaschenen Lupinen getrocknet werden.

8. Nahrungs- und Futtermittel aus entbitterten Lupinen, erhalten durch das Verfahren gemäß einem der vorher-  
10 gehenden Ansprüche 1 bis 7.

9. Bitterstoffhaltiger Lupinenextrakt, erhalten durch das Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 7.

15 10. Verwendung des bitterstoffhaltigen Lupinenextraktes nach Anspruch 9, in flüssiger oder getrockneter Form, ggf. nach einer weiteren Konzentrierung als pflanzenwachstumsförderndes Mittel, Insektizid, Herbizid oder für pharmakologische Zwecke.

20 11. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 7, g e k e n n z e i c h n e t d u r c h eine Mahleinrichtung (1), mindestens eine Extraktionsvorrichtung (2) mit einem Filterboden zur  
25 Aufnahme der zu entbitternden Lupinen und einer Vielzahl von untereinander und mit der Extraktionsvorrichtung (2) verschalteten Speicherräumen (3) zur Aufnahme der Lupinenextraktlösungen.

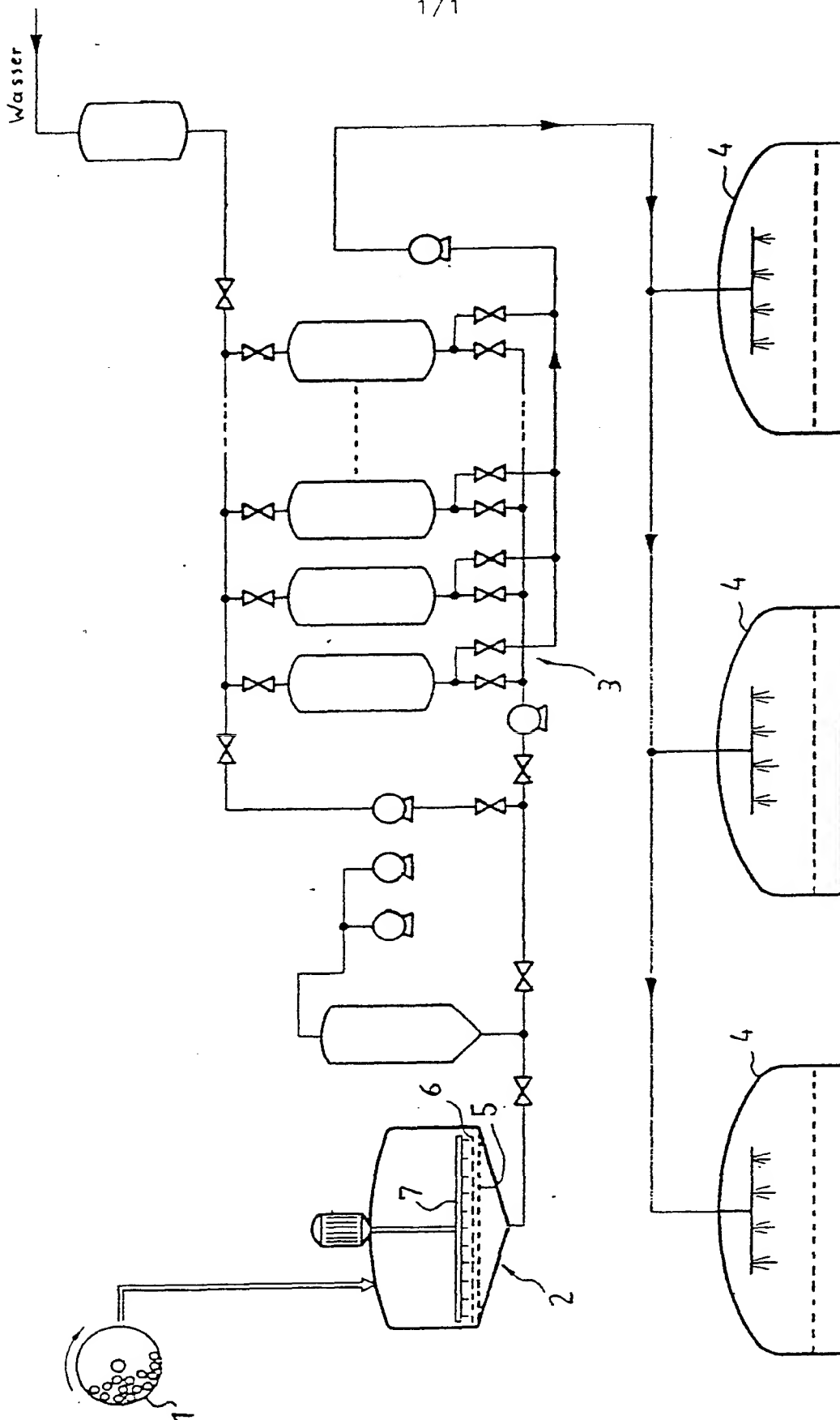
30

35





1/1



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP82/00164

## I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) \*

According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC

Int.Cl.<sup>3</sup>: A 23 L 1/20 ; A 01 N 65/00 ; C 05 F 11/00 ; A 61 K 35/78

## II. FIELDS SEARCHED

Minimum Documentation Searched \*

Classification System

Classification Symbols

Int.Cl. 3

A 23 L 1/00 ; A 23 P 1/00 ; C 05 F 11/00 ;  
A 01 N 65/00

Documentation Searched other than Minimum Documentation  
to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched \*

## III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <sup>14</sup>

Category *	Citation of Document, <sup>15</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>17</sup>	Relevant to Claim No. <sup>18</sup>
X, Y	DE, C, 350100 (GESELLSCHAFT FÜR LUPINEN-INDUSTRIE) 14 March 1922, see claim 1 ; page 2 ; lines 8-47	1,2,3,4,7, 8,9,10
Y	DE, C, 531828 (GESELLSCHAFT FÜR LUPINEN-INDUSTRIE) 15 August 1931, see claim ; page 1 ; lines 10-59	1,4,8,9
Y	DE, C, 329201 (R. HABERER) 13 November 1920, see claim ; page 1, lines 6-40	10
Y	Chemical Abstracts, vol. 43, 10 November 1949, no. 21, (Columbus, Ohio, US) G. Longo : "Action of the aqueous extract of Lupinus albus on the movements of the isolated uterus of the rabbit and guinea pig", see column 8532c, Boll.soc. ital. biol.sper.24, 1179-81 (1948)	10
Y	Chemical Abstracts, vol. 76, 13 March 1972, no. 11, (Columbus, Ohio, US) B.Griffaut: "In vitro culture of the cauline apical meristem of the red scarlet runner (Phaseolus multiflorus) in the presence of a root extract, gibberellin, and adenine", see page 239, abstract 567237, C.R. Acad.Sci., Ser. D 1971, 273 (20) 1791-4 (Fr)	10
P,X	WO/82 02149 (MITTEX) 8 July 1982, see claims 1, 7-9, 30-36	11

\* Special categories of cited documents: <sup>15</sup>

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

## IV. CERTIFICATION

Date of the Actual Completion of the International Search <sup>1</sup>

28 October 1982 (28.10.82)

Date of Mailing of this International Search Report <sup>2</sup>

17 November 1982 (17.11.82)

International Searching Authority <sup>1</sup>

European Patent Office

Signature of Authorized Officer <sup>10</sup>

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/ER 82/00164

<b>I. KLASSEIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS</b> (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) <sup>1</sup>		
Nach der internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
Int.Kl. <sup>3</sup> : A 23 L 1/20; A 01 N 65/00; C 05 F 11/00; A 61 K 35/78		
<b>II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE</b>		
Recherchierter Mindestprüfstoff <sup>4</sup>		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.Kl. <sup>3</sup>	A 23 L 1/00; A 23 P 1/00; C 05 F 11/00; A 01 N 65/00	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen <sup>5</sup>		
<b>III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN<sup>14</sup></b>		
Art <sup>7</sup>	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der Maßgeblichen Teile <sup>12</sup>	Betr. Anspruch Nr. <sup>18</sup>
X, Y	DE, C, 350100 (GESELLSCHAFT FÜR LUPINEN-INDUSTRIE) 14. März 1922, siehe Patentanspruch 1; Seite 2, Zeilen 8-47 --	1, 2, 3, 4, 7, 8, 9, 10
Y	DE, C, 531828 (GESELLSCHAFT FÜR LUPINEN-INDUSTRIE) 15. August 1931, siehe Patentanspruch; Seite 1, Zeilen 10-59 --	1, 4, 8, 9
Y	DE, C, 329201 (R.HABERER) 13. November 1920, siehe Patentanspruch; Seite 1, Zeilen 6-40 --	10
Y	Chemical Abstracts, Band 43, 10. November 1949, Nummer 21, (Columbus, Ohio, US) G.Longo: "Action of the aqueous extract of Lupinus albus on the movements of the isolated uterus of the rabbit and guinea pig", siehe Spalte 8532c, Boll.soc.ital. biol.sper.24, 1179-81 (1948) --	10
. / .		
<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen<sup>15</sup>:</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist</p> <p>"&amp;" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
<b>IV. BESCHEINIGUNG</b>		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche <sup>2</sup>	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts <sup>2</sup>	
28. Oktober 1982	17. November 1982	
Internationale Recherchenbehörde	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten <sup>20</sup>	
Europäisches Patentamt	G.L.M. KRUYDENBERG	

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Oktober 1981)

III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (FORTSETZUNG VON BLATT 2)		
Art	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Bez. Anspruch Nr.
Y	Chemical Abstracts, Band 76, 13. März 1972 Nummer 11, (Columbus, Ohio, US) B.Griffaut: "In vitro culture of the cauline apical meristem of the red scarlet runner (Phaseolus multiflorus) in the presence of a root extract, gibberellin, and adenine" siehe Seite 239, Zusammenfassung 56723Z, C.R.Acad.Sci., Ser. D 1971, 273(20) 1791-4 (Fr) --	10
P,X	WO/82 02149 (MITTEX) 8. Juli 1982, siehe Patentansprüche 1,7-9,30-36 -----	11



Europäisches Pat ntamt  
European Patent Office  
Offic uropéen des brevets



(11) Numéro de publication : **0 441 672 A1**

(12)

## DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt : **91400172.2**

(51) Int. Cl.<sup>5</sup> : **B01D 11/02**

(22) Date de dépôt : **25.01.91**

(30) Priorité : **29.01.90 FR 9000983**

(43) Date de publication de la demande :  
**14.08.91 Bulletin 91/33**

(84) Etats contractants désignés :  
**BE CH DE ES GB IT LI NL**

(71) Demandeur : **COMMISSARIAT A L'ENERGIE  
ATOMIQUE**  
**31-33, rue de la Fédération**  
**F-75015 Paris (FR)**  
Demandeur : **UNIVERSITE DES SCIENCES ET  
TECHNIQUES DU LANGUEDOC (Montpellier I)**  
**Place Eugène Bataillon**  
**F-34060 Montpellier (FR)**

(72) Inventeur : **Baccou, Jean-Claude**  
**82 rue Azalais d'Altier**  
**F-34080 Montpellier (FR)**  
Inventeur : **Faugeras, Pierre**  
**10 rue de Pierrelatte**  
**F-30130 Pont Saint Esprit (FR)**  
Inventeur : **Ros, Pierre**  
**Chemin de l'Ousidou, Sauveterre**  
**F-30150 Roquemaure (FR)**  
Inventeur : **Sauvaire, Yves**  
**246 Chemin de la Qualité Montferrier sur Lez**  
**F-34980 Saint Gely du Fesc (FR)**

(74) Mandataire : **Lhoste, Catherine et al**  
**BREVATOME 25, rue de Ponthieu**  
**F-75008 Paris (FR)**

(54) **Procédé d'extraction des constituants d'une matière végétale utilisant des solvants sélectifs.**

(57) **Procédé d'extraction des constituants d'une  
matière végétale utilisant des solvants sélectifs.**

Ce procédé d'extraction permet d'extraire (i) les protéines, (ii) les composés alcool-solubles ainsi que (iii) les lipides d'une matière végétale telle que les graines de lupin amer ou les fèves. A cet effet, ce procédé comporte les étapes suivantes : A) broyage de la matière végétale pour former une poudre ; B) première extraction solide-liquide pour extraire les lipides, consistant à mettre la poudre au contact d'un solvant choisi dans le groupe constitué des alcanes aliphatiques, des alcanes aromatiques et de leurs dérivés halogénés ; C) seconde extraction solide-liquide pour extraire les composés alcool-solubles, consistant à mettre le produit solide obtenu en B) au contact d'une solution alcoolique dont le titre est supérieur à 30° et D) troisième extraction solide-liquide pour extraire les protéines consistant à mettre le produit solide obtenu en C) au contact d'une solution aqueuse de pH supérieur à 6.

EP 0 441 672 A1

## PROCEDE D'EXTRACTION DES CONSTITUANTS D'UNE MATIERE VEGETALE UTILISANT DES SOLVANTS SELECTIFS

La présente invention a pour objet un procédé industriel d'extraction des différents constituants d'une matière végétale utilisant des solvants sélectifs. Ces constituants sont en particulier des lipides, des composés aromatiques, des sucres, des alcaloïdes ainsi que des protéines qui sont extraits de plantes entières ou d'organes végétaux tels que les graines dans lesquels certains composés se sont accumulés.

Ce procédé d'extraction peut être utilisé, soit en vue d'extraire des constituants valorisables de la matière végétale tels que de l'huile à partir des graines de soja ou de lupin ou les protéines, soit d'extraire les constituants gênants en vue de valoriser la matière végétale comme par exemple enlever l'amertume des concentrats de farine de fèves ou des graines de lupin.

L'invention s'applique essentiellement dans le domaine agro-alimentaire pour l'alimentation humaine ou animale, dans le domaine de l'hygiène et de la parfumerie ou encore dans le domaine médical.

Le procédé d'extraction des constituants d'une matière végétale conforme à l'invention est basé sur des extractions solide-liquide successives utilisant des solvants sélectifs de polarité croissante. Ces étapes d'extraction successives solide-liquide permettent d'extraire la majeure partie des constituants de la matière végétale et de valoriser cette dernière et les constituants qu'elle renferme.

Le procédé de l'invention comporte tout d'abord une étape de broyage de la matière végétale (plantes entières ou organes de plantes), une étape d'extraction solide-liquide pour extraire les alcaloïdes ou les composés alcool-solubles (composés aromatiques, sucres) constituant cette matière végétale en utilisant une solution alcoolique dont le titre est choisi supérieur à 30°, puis une extraction solide-liquide pour extraire les protéines de la matière végétale en utilisant une solution aqueuse de pH neutre ou basique.

L'utilisation d'une solution alcoolique de titre supérieur à 30 permet de ne solubiliser que très faiblement voire même pas du tout les protéines de la matière végétale contrairement à ce qui se passe avec une solution alcoolique de titre inférieur à 30. Le titre de la solution alcoolique peut aller jusqu'à 100°.

Afin d'éviter toute solubilisation des protéines dans la solution alcoolique, on utilise avantageusement une solution alcoolique de titre allant de 50 à 85° t par exemple de l'ordre de 70°. Une telle solution alcoolique présente en outre une polarité plus élevée que la même solution alcoolique de titre 96° permettant ainsi d'augmenter la vitesse d'extraction des différents produits ; la polarité de la solution alcoolique croît au fur et à mesure que le titre décroît.

Les alcools utilisables sont des alcools monohy-

droxylés comportant de 1 à 20 atomes de carbone. De préférence, on utilise l'alcool éthylique bien que d'autres alcools tels que l'alcool méthylique ou isopropylique peuvent être utilisés.

L'extraction solide-liquide avec la solution alcoolique permet de débarrasser la matière végétale en poudre des produits gênants tels que les alcaloïdes et les composés aromatiques. La matière solide obtenue contient la majeure partie ou la totalité des protéines de la matière végétale traitée.

L'extraction solide-liquide avec la solution aqueuse de polarité supérieure à celle de la solution alcoolique permet une solubilisation des protéines végétales. Cette solution de protéines peut alors être concentrée soit de façon à obtenir les protéines sous forme de poudre par atomisation ou lyophilisation, soit sous forme isolée et purifiée par ultra-filtration. Les concentrats ou les isolats protéiques ainsi obtenus sont utilisables en alimentation humaine ou animale.

La solution aqueuse utilisée pour solubiliser les protéines est de l'eau ou une solution saline basique dont le pH est choisi entre 6 et 14 et de préférence de 7 à 11. La basicité de la solution aqueuse peut être ajustée grâce à de la soude ou de la potasse.

Pour des raisons de rentabilité industrielle (coût faible et rendement élevé), le procédé de l'invention comporte deux variantes de mise en oeuvre selon que la matière végétale à traiter renferme une faible teneur en lipides (au plus égale à 25% du poids de matière sèche) ou une grande quantité de lipides.

Selon une première variante, le procédé de l'invention permet l'extraction des constituants d'une matière végétale contenant principalement (i) des protéines et (ii) des alcaloïdes ou des composés alcool-solubles ; il comporte les étapes suivantes :

- a) - broyage de la matière végétale pour former une poudre,
- b) - première extraction solide-liquide pour extraire les alcaloïdes ou les composés alcool-solubles consistant à mettre la poudre végétale au contact d'une solution alcoolique dont le titre est supérieur à 30°,
- c) - seconde extraction solide-liquide pour extraire les protéines consistant à mettre le produit solide obtenu en (b) au contact d'une solution aqueuse de pH supérieur à 6.

Lorsque la matière végétale ainsi traitée renferme des traces de lipides, ceux-ci peuvent alors être extraits à partir de la solution alcoolique. A cet effet, on ramène le titre de la solution alcoolique à une valeur au plus égale à 30, notamment par distillation ou dilution avec de l'eau, puis on met en contact la solution alcoolique obtenue en b) avec un solvant

organique choisi dans le groupe constitué des alcanes aliphatiques, des alcanes aromatiques et de leurs dérivés halogénés ; ce type de solvant de polarité inférieure à celle de la solution alcoolique permet la solubilisation des lipides.

Selon une seconde variante de mise en oeuvre, le procédé de l'invention permet l'extraction des constituants d'une matière végétale contenant principalement (i) des protéines, (ii) des alcaloïdes ou des composés alcool-solubles et (iii) des lipides ; il comporte les étapes suivantes :

A) - broyage de la matière végétale pour former une poudre,

B) - première extraction solide-liquide pour extraire les lipides, consistant à mettre la poudre végétale au contact d'un solvant choisi dans le groupe constitué des alcanes aliphatiques, des alcanes aromatiques et de leurs dérivés halogénés,

C) - seconde extraction solide-liquide pour extraire les alcaloïdes ou les composés alcool-solubles, consistant à mettre le produit solide obtenu en B) au contact d'une solution alcoolique dont le titre est supérieur à 30°, et

D) - troisième extraction solide-liquide pour extraire les protéines consistant à mettre le produit solide obtenu en C) au contact d'une solution aqueuse de pH supérieur à 6.

Selon une troisième variante de mise en oeuvre, le procédé de l'invention permet l'extraction des constituants d'une matière végétale contenant principalement (i) des protéines, (ii) des alcaloïdes ou des composés alcool-solubles et (iii) des lipides ; il comporte les étapes suivantes :

A') - broyage de la matière végétale pour former une poudre,

B') - première extraction solide-liquide pour extraire simultanément les lipides et les alcaloïdes ou les composés alcool-solubles consistant à mettre la poudre végétale au contact d'un mélange de deux solvants, l'un des solvants étant choisi dans le groupe constitué des alcanes aliphatiques, des alcanes aromatiques et leurs dérivés halogénés et l'autre solvant étant une solution alcoolique dont le titre est supérieur à 30°, et

C') - seconde extraction solide-liquide pour extraire les protéines consistant à mettre le produit solide obtenu en B') au contact d'une solution aqueuse de pH supérieur à 6.

Dans cette troisième variante, les lipides sont extraits du milieu liquide obtenu en B') en y rajoutant de l'eau de manière à obtenir un titre en alcool de 30° au plus et en réalisant une extraction liquide-liquide de ce milieu par un solvant choisi dans le groupe constitué des alcanes aliphatiques, des alcanes aromatiques et de leurs dérivés halogénés.

Les alcanes utilisés pour la solubilisation des lipi-

des, aussi bien dans le cas de l'extraction solide-liquide que dans le cas de l'extraction liquide-liquide, comportent de 1 à 20 atomes de carbone. Comme alcanes utilisables dans l'invention, on peut citer l'hexane, le benzène, le toluène, le dichlorométhane et le trichloro 112, trifluoro 112 éthane connu sous le nom de flugène 113-E.

Dans le tourteau protéique obtenu après les différentes extractions solide-liquide, on peut avantageusement réincorporer des lipides. Ceci permet d'obtenir, d'une part, des tourteaux contenant des protéines et des lipides débarrassés des alcaloïdes ou composés aromatiques et, d'autre part, de pouvoir réincorporer les mêmes lipides que ceux extraits du végétal, mais à des taux différents, ou d'autres lipides lorsque l'on envisage l'utilisation de ces produits en diététique.

Afin de faciliter les extractions solide-liquide de la matière végétale, on peut effectuer un compactage de la poudre végétale ; la cohésion du compactage peut être assurée à l'aide d'un liant notamment de qualité alimentaire lorsque les constituants extraits de la matière végétale sont destinés à l'industrie agro-alimentaire. Ces liants sont en particulier les alginates et les dérivés cellulotiques comme les carboxyméthylcelluloses.

Ce compactage permet d'éviter l'encrassement des colonnes d'extraction par des poudres trop fines ainsi qu'une répartition homogène de la densité des particules dans ces colonnes.

Le procédé de l'invention est applicable à tout produit d'origine végétale, et est utilisable dans tous les appareillages classiques, par exemple les colonnes à flux pulsé. Les colonnes pulsées utilisées pour l'extraction solide-liquide en continu comprennent habituellement un décanteur supérieur, un fût muni d'un garnissage constitué par exemple de plateaux de type disques et couronnes, et un décanteur inférieur. Dans une telle colonne, la poudre éventuellement compactée est introduite dans le décanteur supérieur et elle circule dans la colonne à contre-courant du solvant introduit dans le décanteur inférieur. La pulsation assure une fluidisation totale de la poudre et une circulation facile de cette dernière.

Lorsque l'extraction est réalisée au moyen d'un liquide sous pression, on peut utiliser par exemple les appareillages décrits dans le document W087/01299.

On peut aussi éviter le compactage et utiliser une autre méthode qui consiste à broyer le produit d départ dans le solvant utilisé pour la première extraction solide-liquide (solution alcoolique et/ou alcanes), à une granulométrie comprise entre quelques micromètres et quelques dizaines de micromètres qui faciliterait entre autres la libération des lipides contenus dans des vésicules de quelques micromètres de diamètre moyen) et à séparer les deux phases solvant et solide dans un appareil centrifuge continu à bol tournant par exemple. On peut alors être amené à prévoir

dans ce dernier appareil : 2 sorties liquide et 1 sortie solide dans le cas où il y a démixion d'une partie des huiles.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront mieux à la lecture des exemples suivants, donnés à titre illustratif et non limitatif.

#### EXEMPLE 1

Cet exemple concerne le traitement des graines de lupin amer qui sont actuellement difficilement valorisables à cause de la présence d'alcaloïdes et de composés responsables de leur amertume.

On broie tout d'abord les graines de lupin amer à l'aide d'un broyeur Buhler-Miag modèle MLI204 de manière à obtenir une poudre dont la granulométrie est inférieure à 100 micromètres.

A cette poudre, on ajoute un liant constitué par une carboxyméthylcellulose de sodium de qualité alimentaire commercialisée sous la référence 7LXF en quantité représentant 0,5% en poids de la poudre obtenue précédemment. On ajoute également de l'eau de manière à obtenir une teneur finale en eau du mélange de 14%.

On compacte alors ce mélange avec un compacteur granulateur Alexanderwerk type WP 50N/75 en réglant la pression à  $85.10^5$  Pa et en choisissant une grille dont l'ouverture de maille est de 2 mm.

Dans ces conditions, on obtient des granulés non friables ayant la forme d'un parallélépipède rectangle de dimensions 1mmx2mmx2mm.

On soumet ensuite ces granulés à trois extractions solide-liquide en utilisant des solvants de polarité croissante constitués respectivement par de l'hexane, de l'alcool éthylique de titre 70° et de l'eau ajustée à pH=7 grâce à une solution de NaOH à 40g/l.

La première extraction solide-liquide permet d'extraire les lipides des graines de lupin ; elle consiste à mettre les granulés obtenus au contact de l'hexane de façon à solubiliser les lipides dans ce dernier.

Les lipides sont séparés de la solution hexanique par évaporation de l'hexane.

Le produit solide issu de cette première extraction solide-liquide est mis au contact de la solution éthylique à 70° de façon à y solubiliser la totalité des alcaloïdes et des composés aromatiques présents dans les graines de lupin.

Les alcaloïdes et ces composés aromatiques peuvent être séparés de la solution alcoolique par évaporation de l'alcool et distillation fractionnée.

Le tourteau solide obtenu après les deux extractions solide-liquide ci-dessus est mis en contact avec l'eau ajusté à pH=7, de façon à solubiliser les protéines. A partir de cette solution, les protéines peuvent être lyophilisées ou atomisées.

La mise en oeuvre du procédé de l'invention permet ainsi d'obtenir une huile de lupin sans trace

d'alcaloïde, un extrait alcoolique contenant la totalité des alcaloïdes et arômes présents dans les graines, et un tourteau protéique qui contient toutes les protéines, mais qui est débarrassé de l'amertume caractéristique des graines de lupin amer.

Ainsi, le procédé de l'invention permet de valoriser trois sortes de produits des graines de lupin : l'huile, les alcaloïdes et les protéines.

#### EXEMPLE 2

Cet exemple concerne le traitement des farines de fèves en vue d'en extraire les composés responsables de leur amertume.

La farine de fèves a été obtenue par broyage de fèves selon une granulométrie de 15 à 30 micromètres. A la poudre obtenue, on ajoute 0,5% en poids de liant 7 LXF et 14% en poids d'eau, puis on compacte la farine de fèves à l'aide d'une presse à compacter de marque Alexanderwerk type WP50 en réglant la pression à  $50.10^5$  Pa et en choisissant une grille dont l'ouverture de maille permet l'obtention de granulés de 2 millimètres de diamètre.

On met ensuite en contact les granulés de poudre de fèves ainsi obtenus avec de l'alcool éthylique de titre 70° en utilisant un rapport en poids granulés/solvant de 1/10. On agite le mélange pendant 10 minutes puis on sépare la poudre du solvant par filtration.

Dans ces conditions on a extrait la totalité des composés responsables de l'amertume des farines de fèves.

Le produit solide obtenu lors de cette première extraction solide-liquide est alors mis au contact d'eau ajustée à pH=7 de façon à solubiliser les protéines des fèves. Ces protéines peuvent être obtenues à l'état de poudre par atomisation ou lyophilisation. La farine de fèves ainsi obtenue peut être utilisée en alimentation humaine.

Dans cet exemple, on n'effectue pas d'extraction solide-liquide à l'hexane du fait que les fèves ne contiennent que 1 à 2% en poids de matière sèche de lipides, cette étape d'extraction à l'hexane n'étant pas rentable du point de vue industriel.

La récupération de l'huile contenue dans les fèves peut se faire à partir de la solution alcoolique à laquelle on ajoute de l'eau afin d'abaisser le titre de cette solution à 30°. On effectue ensuite une extraction liquide-liquide à l'hexane en mettant en contact la solution alcoolique de titre faible avec de l'hexane afin de solubiliser les lipides dans l'hexane.

La séparation des lipides de l'hexane se fait comme dans l'exemple 1.

#### Revendications

1. Procédé d'extraction des constituants d'une matière végétale contenant principalement (i) des



- protéines et (ii) des alcaloïdes ou des composés alcoo-solubles, comportant les étapes suivantes:
- a) - broyage de la matière végétale pour former une poudre, 5
  - b) - première extraction solide-liquide pour extraire les alcaloïdes ou les composés alcoo-lo-solubles consistant à mettre la poudre végétale au contact d'une solution alcoolique dont le titre est choisi supérieur à 30°, et 10
  - c) - seconde extraction solide-liquide pour extraire les protéines consistant à mettre le produit solide obtenu en (b) au contact d'une solution aqueuse de pH supérieur à 6. 15
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la matière végétale renfermant des traces de lipides, on amène le titre de la solution alcoolique à une valeur au plus égale à 30 puis on met en contact la solution alcoolique obtenue en b) avec un solvant choisi dans le groupe constitué des alcanes aliphatiques, des alcanes aromatiques et de leurs dérivés halogénés en vue d'extraire de la solution alcoolique les lipides. 20 25
3. Procédé d'extraction des constituants d'une matière végétale contenant principalement (i) des protéines, (ii) des alcaloïdes ou des composés alcoolo-solubles et (iii) des lipides, comportant les étapes suivantes :
- A) - broyage de la matière végétale pour former une poudre,
  - B) - première extraction solide-liquide pour extraire les lipides, consistant à mettre la poudre végétale au contact d'un solvant choisi dans le groupe constitué des alcanes aliphatiques, des alcanes aromatiques et de leurs dérivés halogénés, 30
  - C) - seconde extraction solide-liquide pour extraire les alcaloïdes ou les composés alcoolo-solubles, consistant à mettre le produit solide obtenu en B) au contact d'une solution alcoolique dont le titre est supérieur à 30°, et 40
  - D) - troisième extraction solide-liquide pour extraire les protéines consistant à mettre le produit solide obtenu en C) au contact d'une solution aqueuse de pH supérieur à 6. 45
4. Procédé d'extraction des constituants d'une matière végétale contenant principalement (i) des protéines, (ii) des alcaloïdes ou des composés alcoolo-solubles et (iii) des lipides ; il comporte les étapes suivantes :
- A') - broyage de la matière végétale pour former une poudre, 50
  - B') - première extraction solide-liquide pour extraire simultanément les lipides et les alcaloïdes ou les composés alcoolo-solubles consistant à mettre la poudre végétale au contact d'un mélange de deux solvants, l'un des solvants étant choisi dans le groupe constitué des alcanes aliphatiques, des alcanes aromatiques et leurs dérivés halogénés et l'autre solvant étant une solution alcoolique dont le titre est supérieur à 30°, et 55
  - C') - seconde extraction solide-liquide pour extraire les protéines consistant à mettre le produit solide obtenu en B') au contact d'une solution aqueuse de pH supérieur à 6.
5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'on extrait les lipides du milieu liquide obtenu en B') en y ajoutant de l'eau de manière à obtenir un titre en alcool de 30° au plus et en réalisant une extraction liquide-liquide de ce milieu par un solvant choisi dans le groupe constitué des alcanes aliphatiques, des alcanes aromatiques et de leurs dérivés halogénés.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 5, caractérisé en ce que le solvant utilisé pour l'extraction des lipides est un alcane aliphatique.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 5, caractérisé en ce que le solvant utilisé pour l'extraction des lipides est de l'hexane.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le titre de la solution alcoolique est égal à 70°.
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que la solution alcoolique est une solution éthylique.
10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que l'on concentre la solution aqueuse renfermant les protéines.
11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que l'on ajoute un liant à la poudre de matière végétale puis on la compacte, avant d'effectuer les extractions solide-liquide.
12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que l'on broie la matière végétale dans le solvant utilisé pour la première extraction solide-liquide.
13. Procédé selon l'un quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que la matière végétale est constituée par des graines.

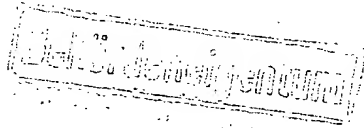


⑤① int. Cl. 3 = int. Cl. 2

Int. Cl. 2:

**A 23 /20**

①⑨ **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**



**DE 29 08 320 A 1**

①①

# **Offenlegungsschrift 29 08 320**

②①

Aktenzeichen:

P 29 08 320.3-41

②②

Anmeldetag:

3. 3. 79

④③

Offenlegungstag:

4. 9. 80

③①

Unionspriorität:

③② ③③ ③①

⑤④

Bezeichnung:

Verfahren zur Entbitterung von alkaloidhaltigen Ölsamen,  
insbesondere Lupinenschrot

⑦①

Anmelder:

Franz Kirchfeld GmbH KG, 4000 Düsseldorf

⑦②

Erfinder:

Lau, Jürgen, 4200 Oberhausen; Liebing, Heinz, 4690 Herne;  
Gross, Rainer, Dr., Lima (Peru)

Prüfungsantrag gem. § 28 b PatG ist gestellt

**DE 29 08 320 A 1**

- 5 -

Patentansprüche :

- 1) Verfahren zur Entbitterung von alkaloidhaltigen Ölsamen, insbesondere Lupinenschrot, dadurch gekennzeichnet, daß die durch eine an sich bekannte Entbezinierung entfetteten Rückstände anschließend mit Wasserdampf behandelt, dann bis auf einen Feuchtigkeitsgehalt von 8 - 10 % Wasser getrocknet und schließlich mit Alkohol von etwa 85 Vol-% einer Extraktion unterzogen werden.
- 2) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Fest-Flüssig-Extraktion in einer Batterie unter einem Druck bis  $p = 5$  bar bei einer Temperatur von 70 - 80° C durchgeführt wird bei wechselseitiger Beaufschlagung des Extraktionsmittels und der anfallenden Miscella.
- 3) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß während der Extraktion Säure, vorzugsweise verdünnte Essig- oder Salzsäure, zugesetzt wird.
- 4) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Extraktionsbüden mit wässrigem Alkohol von etwa 50° C in einem Zyklon gewaschen werden und der anfallende Schlamm (Slurry), gegebenenfalls nach Sammlung in einem Zwischenbehälter, in die zu den Extrakteuren führende Lösungsmittel-Druckleitung gepumpt wird.

Verfahren zur Entbitterung von alkaloidhaltigen  
Ölsamen, insbesondere Lupinenschrot

Proteinhaltige Ölsamen enthalten häufig Bitterstoffe, sogenannte Alkaloide, welche die Pflanze und ihren Samen gegen nachteilige Umwelteinflüsse schützen. Solche Einflüsse können durch Pflanzenschädlinge oder auch durch extreme Witterungsverhältnisse gegeben sein.

Man hat nun vorwiegend solche Ölsamen gezüchtet und verbreitet, deren Gehalt an Bitterstoffen vergleichsweise gering ist. Dabei ist die Beseitigung der Bitterstoffe bei der industriellen Verwertung der proteinhaltigen Ölsamen gar nicht erforderlich oder durch einfache Maßnahmen, wie z. B. Dämpfung oder Entwässerung, möglich.

Anbauversuche in den Anden haben allerdings gezeigt, daß derartige Ölsamen mit einem nur geringen Gehalt an Bitterstoffen, wie z.B. die Sojabohne oder Raps, nicht genügend widerstandsfähig gegen extreme Umwelteinflüsse sind.

Dagegen haben sich bestimmte Lupinearten, z.B. *lupinus mutabilis*, als äußerst widerstandsfähig bei gleichzeitig hoher Samenausbeute pro Hektar erwiesen. Außerdem sind derartige Lupinen wegen ihres hohen Eiweiß- und Fettgehaltes (17 - 20 %) für die in den Anden und in anderen Hochländern in tropischen und subtropischen Gebieten lebende Bevölkerung als Ernährungs- und Erwerbsquelle von sehr großer Bedeutung.

Ein Nachteil besteht bei der industriellen Verwertung von Lupinen als Ausgangsrohstoff für die Protein- und Fettgewinnung aber in dem Gehalt an Alkaloiden (1,5 - 2,5 %), die sich bei einer Entölung durch Pressung oder Extraktion mit einem Lösungsmittel, wie z.B. Hexan, auf die Rückstände der Verarbeitung, nämlich das Schrot und das Öl, verteilen. Bei diesen Alkaloiden handelt es sich vorwiegend um Spartein ( $C_{10}H_{19}ON$ ) und Lupanin ( $C_{15}H_{24}N_2O$ ), die eine Verwendung der proteinreichen Rückstände als Nahrungs- und Futtermittel unmöglich machen.

Aufgabe der Erfindung ist es daher, ein Verfahren zu entwickeln, mit dem derartige alkaloidhaltige Ölsamen,

- 2 - 3

insbesondere Lupin<sup>n</sup>eschrot, wegen der sonstigen vorerwähnten positiven Eigenschaften in geeigneter Weise entbittert werden können. Eine Lösung dieser Aufgabe ist nach den bisherigen Erkenntnissen und Erfahrungen nicht mit einer einzigen Maßnahme möglich. Vielmehr müssen mehrere bestimmte Verfahrensschritte erfolgen, um zu dem gewünschten Ziel zu kommen.

In diesem Sinne besteht die Erfindung darin, daß die durch eine an sich bekannte Entbezinierung entfetteten Rückstände anschließend mit Wasserdampf behandelt, dann bis auf einen Feuchtigkeitsgehalt von 8 - 10 % Wasser getrocknet und schließlich mit Alkohol von etwa 85 Vol-% einer Extraktion unterzogen werden.

Weitere, ergänzende Merkmale der Erfindung ergeben sich aus den Unteransprüchen.

Zur näheren Erläuterung dienen die nachstehenden Einzelheiten.

Nach der Entölung in konventioneller Weise liegt der Alkaloidgehalt, bezogen auf das sogenannte Schrot (den Rückstand) bei 0,97 - 1,09 %. Versuche mit vielen Lösungsmitteln und Lösungsmittelgemischen haben gezeigt, daß es nicht möglich ist, mit dem Extraktionsvorgang, der zur Entfettung nötig ist, gleichzeitig auch die Alkaloide zu entfernen.

Je nach Durchführung der Entfettungs-Extraktion ergibt sich dabei eine Verteilung der Alkaloide auf das Rohöl und das Extraktionsschrot. Das Rohöl weist dann einen Alkaloidgehalt von 0,76 - 1,56 % auf.

Bekannt ist im übrigen das Entbittern durch Entwässerung, womit allerdings nur die wasserlöslichen Alkaloide entfernt werden können. Eine großtechnische Durchführung einer solchen Entbitterung ist bisher nicht bekannt. Die Entbitterung mit Wasser erfordert Verweilzeiten des Gutes von vielen Tagen und einen entsprechend großen Verbrauch an Frischwasser; außerdem sind damit unvertretbar große Eiweißverluste von 36 - 52 % verbunden. Ferner erfordert das dabei anfallende Bitterwasser eine besondere Aufbereitung. Somit dürfte schon wegen der erforderlichen hohen Investitions- und Betriebskosten, z.B. Energiekosten für das Eindampfen, ein großtechnisches Verfahren auf der Grundlage der sogenannten Entwässerung keinen wirtschaftlichen Erfolg haben.

- 3 -

030036/0453

Es ist demgegenüber erforderlich, ein anderes Lösungsmittel einzusetzen, das eine höhere Selektivität zu den entfernenden Alkaloiden besitzt und das auch in den in Betracht kommenden Ländern (s.o.) verfügbar und billig ist. Außerdem muß ein solches Lösungsmittel eine niedrigere Verdampfungswärme als Wasser haben und wegen der Verwendung des entbitterten Lupinenschrotes als Nahrungs- und Futtermittel physiologisch unbedenklich sein.

Wie Versuche gezeigt haben, ist aus allen vorgenannten Gründen Aethanol oder Methanol in Form von 85 - 90 Vol-%igem Alkohol zur Entbitterung geeignet; auch führt dieses Mittel zu Extraktionszeiten, die vergleichbar sind mit den Extraktionszeiten bei der Entfettung von Ölsaaten.

Zum Vermeiden von Eiweißverlusten ist es in diesem Zusammenhang besonders vorteilhaft, der Entbitterungs-Extraktion eine Wasserdampfbehandlung der Rückstände vorzuschalten, und zwar so, daß der Gehalt an wasserunlöslichem Protein bei etwa 96 % liegt. Es hat sich gezeigt, daß dadurch die nachfolgende Entbitterungs-Extraktion günstig beeinflusst wird. Dies ergibt sich aus der Tatsache, daß insbesondere das niedermolekulare Alkaloid Lupinin (MG = 169,29) wegen seines Dampfdruckes ( $K_p = 255 - 257$  CC) in den durchströmenden Wasserdampf, der als Trägerdampf dient, sublimiert.

Weiter hat es sich als günstig herausgestellt, die Extraktion unter Druck bis max.  $p = 5$  bar durchzuführen, da sich dann mit 85 - 90 %igem Alkohol eine Heiße-Extraktion bei etwa  $80^\circ \text{C}$  durchführen läßt. Aus diesem Grunde empfiehlt sich auch die Anwendung einer Batterie-Extraktion. Dadurch ergibt sich gleichzeitig die Möglichkeit, das entbitterte, aber noch lösungsmittelfeuchte Extraktionsgut mit Dampf von 5 atü abzudrücken, so daß die nachfolgende Entfernung des Lösungsmittels aus dem Extraktionsgut mit geringerem Einsatz an Direkt-dampf erfolgen kann, weil der Rückstand durch den Abdrückvorgang weniger Lösungsmittel zurückhält.

Die Zugabe von Säure, vorzugsweise von Essig- oder Salzsäure, zu dem Alkohol-Wasser-Gemisch zur Erreichung des isoelektrischen Punktes des Lupineeiweißes reduziert den Eiweißverlust noch weiter und ermöglicht eine schnelle Alkaloid-Extraktion, da die Alkaloide im sauren pH-Bereich in Salze überführt werden und somit in polaren Lösungsmitteln besser löslich sind.

Die aus der Extraktion sich ergebende Alkohol-Miscella enthält außer den Alkaloiden Kohlehydrate in Form von Zellulosen und Zuckern. Bei der Eindampfung der Miscella verbleibt ein Sumpfprodukt mit diesen Stoffen behaftet, dessen Aufarbeitung zur weiteren Rückgewinnung des Restalkohols in einem evakuierten Eindickapparat

030036/0453  
- 4 -

- 5 -

für viskose Stoffe erfolgt. Eine Gewinnung der Alkaloide aus diesem Gemisch ist möglich, jedoch nicht Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Die Alkoholdämpfe, teilweise mit Wasserdampf vermischt, werden in an sich bekannten Kondensations- und Konzentrationseinrichtungen, z. B. Ventilbödenkolonnen, Kühlern, Kondensatoren usw. und in der erforderlichen Konzentration dem Extraktionsprozeß wieder zugeführt.

In der Zeichnung ist eine zur Durchführung des Verfahrens gemäß der Erfindung dienende Anlage als Ausführungsbeispiel dargestellt. Die Anlage besteht im wesentlichen aus folgenden Bauteilen :

Die Extraktion mit wässrigem Alkohol wird vorzugsweise in einem oder mehreren Chargenapparaten, die auch in der Lage sind, unter erhöhtem Druck zu arbeiten (1, 2, 3, 4 und 5), durchgeführt.

Nach erfolgter Extraktion wird der Restalkohol aus dem Schrot mittels direktem Wasserdampf abgetrieben und kondensiert ( 6, 7, 9, 10, 11).

Der Alkohol wird in der Kolonne 12 und den Kühlern 13, 14 und 15 zurückgewonnen und dem Tank (2) wieder zugeführt. Das in seinem Protein-Gehalt nun höher konzentrierte und von den Bitterstoffen befreite Schrot bzw. Mehl gelangt in einen Trockner (16, 17, 18) wo er unter schonenden Bedingungen auf die zur Lagerung erforderliche Restfeuchte gebracht wird.

Die nach der Extraktion anfallende Miscella wird filtriert (19), voreingedampft (20, 21, 22) und der Konzentrationskolonne wieder zugeführt.

In dem Eindampfapparat (20) fällt eine sehr stark kohlehydrathaltige Restsubstanz an, die in einem Eindampfgefäß (23) von dem Restalkohol befreit wird. Das nun verbleibende Restprodukt enthält vornehmlich Kohlehydrate in Form von Zuckern und die aus dem Eingangsmaterial entfernte Komponente "Bitterstoffe".

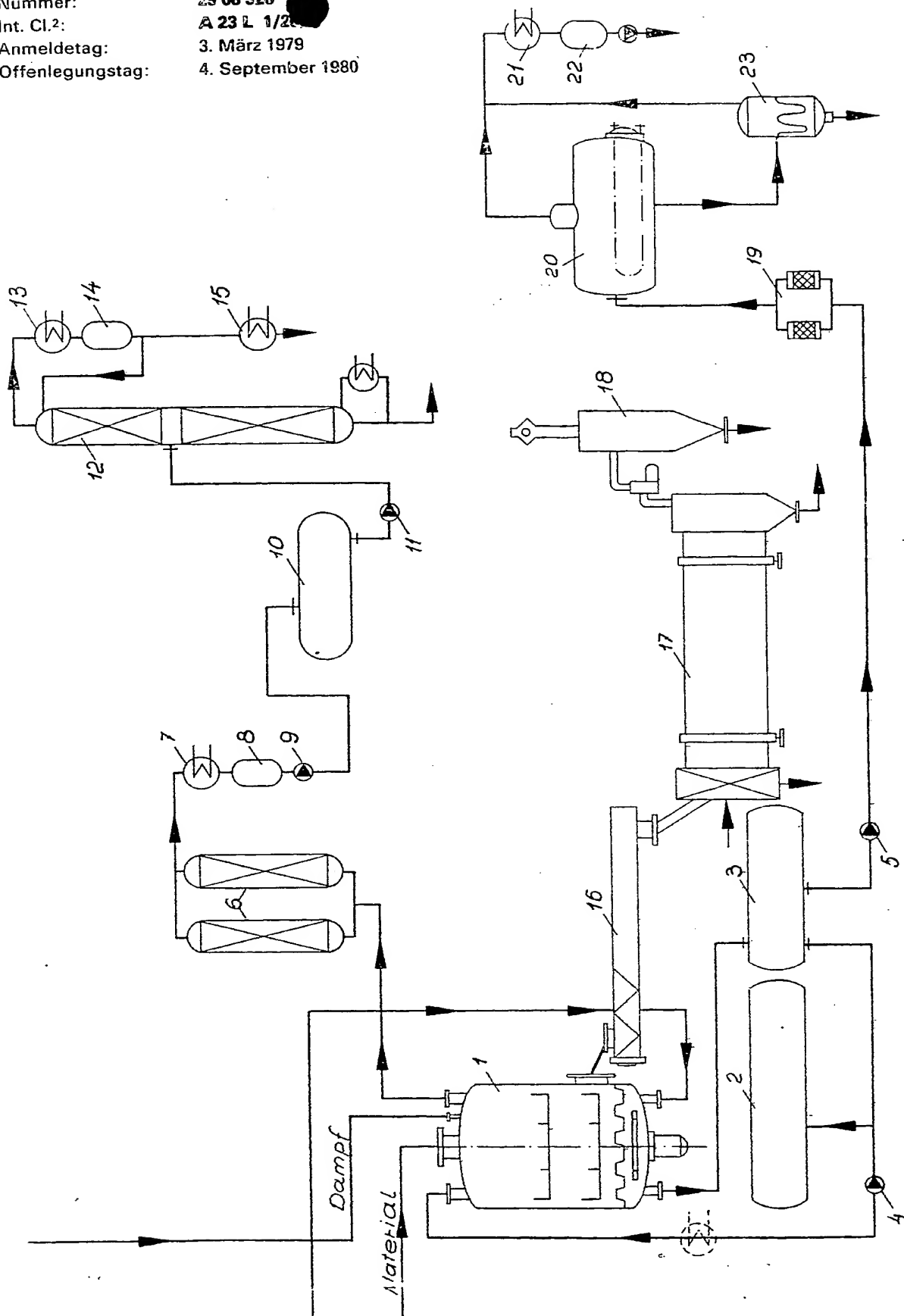
- 5 -

030036/0453



- 6 -  
Leerseite

Nummer: 29 08 320  
 Int. Cl.2: A 23 L 1/26  
 Anmeldetag: 3. März 1979  
 Offenlegungstag: 4. September 1980



030036/0453